



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 18 856 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 M 2/14**

②① Aktenzeichen: 199 18 856.4  
②② Anmeldetag: 26. 4. 99  
④③ Offenlegungstag: 11. 11. 99

DE 199 18 856 A 1

③⑩ Unionspriorität:  
10-116838 27. 04. 98 JP  
⑦① Anmelder:  
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP  
⑦④ Vertreter:  
Vossius & Partner, 81675 München

⑦② Erfinder:  
Shinohara, Yasuo, Niihari, Ibaraki, JP; Tsujimoto,  
Yoshifumi, Tsuchiura, Ibaraki, JP; Nakano,  
Tsuyoshi, Tsukuba, Ibaraki, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt  
⑤⑦ Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver.

**PTO 2003-2046  
S.T.I.C. Translations Branch**

**DE 199 18 856 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver, sowie eine Lithium-Sekundärbatterie.

5 Eine Lithium-Primärbatterie oder eine Lithium-Sekundärbatterie, die einen nichtwäßrigen Elektrolyt verwenden, werden aufgrund ihrer Eigenschaften, daß hohe Kapazitäten und hohe Energiedichten erhalten werden, sehr geschätzt. Als Hauptstruktur dieser Batterien ist zwischen der positiven Elektrode (Anode) und der negativen Elektrode (Kathode) ein Trennelement, bestehend aus einer elektrisch isolierenden, porösen Folie, eingeschoben, eine Elektrolytlösung, die ein  
10 gelöstes Lithiumsalz enthält, durchtränkt die Poren der Folie, und die Anode und Kathode sowie das Trennelement werden laminiert oder in Form einer Rolle aufgewickelt. Bei einer Lithium-Sekundärbatterie ist es erforderlich, daß für verschiedene Sicherheitsmaßnahmen vor Problemen gesorgt wird, die sich aufgrund ihrer hohen Kapazität und hohen Energiedichte ergeben, beispielsweise eine starke Zunahme der Batterietemperatur aufgrund von Kurzschlüssen im Inneren und außerhalb der Batterie. Zum Lösen solcher Probleme wurden verschiedene Vorschläge für das Trennelement gemacht.

15 Sicherheitsmaßnahmen, zu welchen ein Trennelement beitragen kann, schließen insbesondere die Unterbrechungseigenschaft und die Kurzschlußeigenschaft ein. Hierbei bedeutet der Ausdruck Unterbrechungseigenschaft (auch als Sicherung bezeichnet), daß, wenn die Batterietemperatur durch Störungen, wie Überladung, äußere oder innere Kurzschlüsse, zunimmt, ein Teil des Trennelements schmilzt, wodurch die Poren verstopft werden, und der Stromfluß unterbrochen wird; die Temperatur, die diesem Phänomen entspricht, wird Unterbrechungstemperatur genannt. Der Ausdruck  
20 Kurzschlußeigenschaft bedeutet, daß, wenn die Temperatur ausgehend von der Unterbrechungstemperatur weiter zunimmt, das Trennelement schmilzt, und ein großes Loch entsteht, wodurch wiederum ein Kurzschluß verursacht wird; die Temperatur, die diesem Phänomen entspricht, wird Kurzschlußtemperatur genannt. Ein Absenken der Unterbrechungstemperatur und ein Anheben der Kurzschlußtemperatur sind für ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt erforderlich.

25 Herkömmlicherweise wird als Trennelement einer Lithium-Sekundärbatterie eine dünne poröse Folie verwendet, und beispielsweise wird Celgard (eingetragenes Warenzeichen), hergestellt von Hoechst Co., bevorzugt als Trennelement einer Lithium-Sekundärbatterie eingesetzt. Ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt mit ausgezeichnete Hitzebeständigkeit und höherer Kurzschlußtemperatur ist jedoch wünschenswert.

Ein vollständig aromatisches Polymer auf Polyamid-Basis mit ausgezeichnete Hitzebeständigkeit wurde als Rohmaterial eines derartigen Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt untersucht. Beispielsweise beschreibt  
30 JP-B-59-36 939 ein Verfahren zur Herstellung einer porösen Folie, die aus einem aromatischen Polymer besteht, das ein aromatisches Polyamid oder ein aromatisches Polyimid ist. JP-B-59-14 494 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer porösen Folie, die aus einem aromatischen Polyamid besteht, und deren Verwendung als Batterietrennelement. Weiterhin beschreibt JP-A-5-335 005 die Verwendung von Normex- (eingetragenes Warenzeichen) Papier (meta-Aramidpapier), hergestellt von Du Pont Co., als Trennelement einer Lithium-Sekundärbatterie. In ähnlicher Weise schlagen JP-A-7-78 608 und 7-37 571 die Verwendung eines Vlieses oder eines papierartigen Blatts aus meta-Aramid als Batterietrennelement vor. Ferner beschreiben JP-A-62-37 871 und 2-46 649 die Verwendung von Polyimid als Trennelement für Batterien mit nichtwäßriger Elektrolytlösung. In diesen Veröffentlichungen wird ein Material offenbart, das ausgezeichnete Ionendurchlässigkeit und Batterieeigenschaften bei gleicher Hitzebeständigkeit zeigt.

40 Hinsichtlich der Unterbrechungs- und Kurzschlußeigenschaften kann, um die Sicherheit einer Batterie zu gewährleisten, wenn im Inneren oder außerhalb der Batterie ein Kurzschluß eintritt, andererseits laut JP-A-3-291 848 und JP-B-4-1 692 das Batterietrennelement eine Unterbrechungsfunktion besitzen, die den Stromfluß unterbricht, indem ein Verstopfungsmaterial bereitgestellt wird, das auf einer porösen Folie aus thermoplastischem Harz durch Hitze geschmolzen werden kann, und indem die Oberfläche einer mikroporösen Folie durch Hitzeschmelzen dieses Verstopfungsmaterials bedeckt wird. Ferner kann laut JP-A-60-52 und 60-136 161 ein Batterietrennelement eine Unterbrechungsfunktion besitzen, indem ein Harzpulver auf Polyethylen-Basis auf einem Polypropylenvlies haftet, und indem das Harz durch Hitze  
45 schmilzt, wodurch die Poren des Vlieses verstopft werden. Jedoch werden in diesen Druckschriften thermoplastische Harze verwendet; daher ist die Hitzebeständigkeit nicht ausreichend, die Kurzschlußtemperatur niedrig, und die Verwendung aus Sicherheitsgründen eingeschränkt.

50 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt mit ausgezeichnete Ionendurchlässigkeit und ausgezeichneten Batterieeigenschaften bereitzustellen, wobei die Vorzüge eines hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers beibehalten werden, so daß die Hitzebeständigkeit und die Kurzschlußtemperatur hoch sind.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt bereitzustellen, das darin sicher ist, daß beim Überhitzen Unterbrechung eintritt, es eine so hohe Kurzschlußtemperatur hat, daß es beim Erhitzen nicht schmilzt, und ferner ausgezeichnete Sicherheit besitzt. Ferner ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Lithium-Sekundärbatterie bereitzustellen, die durch die Verwendung eines derartigen Trennelements eine hohe Kurzschlußtemperatur und ausgezeichnete Sicherheit besitzt.

Diese Aufgaben wurden auf der Grundlage des Befunds gelöst, daß ein Trennelement, das in einem hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymer ein Keramikpulver enthält, hochgradig hitzebeständig ist und eine hohe Kurzschlußtemperatur besitzt und ferner eine ausgezeichnete Ionendurchlässigkeit aufweist.

Die vorliegende Erfindung betrifft nämlich (1) ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver.

65 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung (2) ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer, ein Keramikpulver und ein Substrat aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung (3) ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt gemäß (1) oder (2), wobei das Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt ein thermoplastisches Polymer, das bei ei-

ner Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, in einer Menge von 10 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das gesamte Trennelement, enthält, und das thermoplastische Polymer schmilzt, wenn die Temperatur ansteigt, und die Poren des Trennelements verstopft.

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung (4) ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, umfassend eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte umfaßt:

- (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers,
- (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung,
- (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
- (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
- (e) Trocknen der beschichteten Folie.

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung (5) ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, umfassend eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte umfaßt

- (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers,
- (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung auf ein Substrat aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie,
- (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
- (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
- (e) Trocknen der beschichteten Folie.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung (6) eine Lithium-Sekundärbatterie, umfassend ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach einem der vorstehenden Punkte (1) bis (5).

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt umfaßt ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver.

Das erfindungsgemäße hitzebeständige stickstoffhaltige aromatische Polymer ist ein Polymer, das im Grundgerüst ein Stickstoffatom und einen aromatischen Ring enthält, und Beispiele hierfür schließen ein aromatisches Polyamid (nachstehend manchmal als "Aramid" bezeichnet), ein aromatisches Polyimid (nachstehend manchmal als "Polyimid" bezeichnet) und ein aromatisches Polyamidimid ein.

Beispiele des Aramids schließen ein meta-orientiertes aromatisches Polyamid (nachstehend manchmal als "meta-Aramid" bezeichnet) und ein para-orientiertes aromatisches Polyamid (nachstehend manchmal als "para-Aramid" bezeichnet) ein, und ein para-Aramid wird bevorzugt, weil es zum Poröswerden neigt.

Das para-Aramid wird durch Polykondensation eines para-orientierten aromatischen Diamins mit einem para-orientierten aromatischen Dicarbonsäurehalogenid erhalten und besteht im wesentlichen aus sich wiederholenden Einheiten, in denen Amidbindungen in para-Orientierung oder entsprechender Orientierung (zum Beispiel in einer Orientierung, die sich co-axial oder parallel zur reversen Richtung erstreckt, wie 4,4'-Biphenylen, 1,5-Naphthalin und 2,6-Naphthalin) gebunden sind.

Insbesondere werden als Beispiele para-Aramide mit einer Struktur in para-Orientierung oder einer zur para-Orientierung entsprechenden Orientierung erwähnt, wie Poly(p-phenylenterephthalamid), Poly(p-benzamid), Poly(4,4'-benzazolidenterephthalamid), Poly(p-phenylen-4,4'-biphenylendicarbonsäureamid), Poly(p-phenylen-2,6-naphthalindicarbonsäureamid), Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) und p-Phenylenterephthalamid/2,6-Dichlor-p-phenylenterephthalamid-Copolymer.

Das erfindungsgemäße para-Aramid kann in einem polaren organischen Lösungsmittel gelöst werden, wodurch eine Lösung hergestellt wird, die eine geringe Viskosität besitzt und für ausgezeichnete Beschichtungseigenschaften eine Grenzviskosität von vorzugsweise 1,0 bis 2,8 dl/g, stärker bevorzugt 1,7 bis 2,5 dl/g hat. Eine zufriedenstellende Folienfestigkeit kann nicht erreicht werden, wenn die Grenzviskosität weniger als 1,0 dl/g beträgt. Wenn die Grenzviskosität über 2,8 dl/g liegt, kann keine stabile para-Amid-Lösung leicht erhalten werden, und es kann schwierig sein, eine Folie zu erzeugen, weil sich das para-Aramid abscheidet.

Das hierbei verwendete polare organische Lösungsmittel ist beispielsweise ein polares Lösungsmittel auf Amid-Basis oder ein polares Lösungsmittel auf Harnstoff-Basis; spezifische Beispiele hierfür schließen N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und Tetramethylharnstoff ein, sind aber nicht auf diese Beispiele eingeschränkt.

Das erfindungsgemäße para-Aramid ist vorzugsweise ein poröses Polymer in Form einer Fibrille. Das fibrillen-artige Polymer liegt mikroskopisch in Form eines nichtgewebten Stoffs und in Form einer porösen Schicht, die Poren enthält, vor, und stellt ein sogenanntes poröses para-Aramidharz dar.

Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Polyimid ist nicht besonders beschränkt und ist vorzugsweise ein vollständig aromatisches Polyimid, das durch Polykondensation eines aromatischen Disäureanhydrids mit einem Diamin erzeugt wird. Spezifische Beispiele des Disäureanhydrids schließen Pyromellithsäuredianhydrid, 3,3'-4,4'-Diphenylsulfon-tetracarbonsäuredianhydrid, 3,3'-4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 2,2'-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexaflu-

orpropan und 3,3'-4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid ein, sind aber nicht auf diese Beispiele eingeschränkt. Spezifische Beispiele des Diamins schließen Oxydianilin, p-Phenylendiamin, Benzophenondiamin, 3,3'-Methyldianilin, 3,3'-Diaminobenzophenon, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon und 1,5'-Naphthalindiamin ein, sind aber nicht auf diese Beispiele eingeschränkt. In der vorliegenden Erfindung kann, wenn eine poröse Folie direkt aus einer Polyimidlösung hergestellt wird, ein Polyimid, das in einem Lösungsmittel löslich ist, in geeigneter Weise eingesetzt werden. Dieses Polyimid kann beispielsweise ein Polyimid sein, das ein Polykondensat von 3,3'-4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid mit einem aromatischen Diamin ist.

Als das für das Polyimid verwendete polare organische Lösungsmittel können zusätzlich zu denjenigen, welche für das Aramid beispielhaft erwähnt wurden, Dimethylsulfoxid, Kresol und o-Chlorphenol geeignet eingesetzt werden.

In der vorliegenden Erfindung wird ein poröses Polyimid bevorzugt. Zum Beispiel kann eine feste Folie durch ein mechanisches Verfahren oder ein Laserverfahren durchbohrt werden, wodurch sie zu einem porösen Material verarbeitet wird. Wenn eine Polyimidfolie durch ein Lösungsgießverfahren angefertigt wird, kann eine poröse Folie hergestellt werden, indem die Formbedingungen für das Polyimid gesteuert werden, wie die Polymerkonzentration beim Auftragen. Ferner kann eine einheitliche und feinporöse Folie unter Verwendung einer Lösung mit einer beliebigen Polymerkonzentration durch Kombinieren von Keramikpulvern hergestellt werden. Ebenso kann die Gasdurchlässigkeit durch die zugegebene Menge eines Keramikpulvers gesteuert werden.

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt muß ein Keramikpulver enthalten. Das Keramikpulver wird durch ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer eingefangen und festgehalten und in eine Lage gebracht, in der es vollständig oder teilweise im Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt dispergiert ist.

Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Keramikpulver besitzt eine mittlere Teilchengröße der Primärteilchen von vorzugsweise 1,0 µm oder weniger, stärker bevorzugt 0,5 µm oder weniger im Hinblick auf den Einfluß auf die Festigkeit eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt und auf die Glätte auf der beschichteten Oberfläche. Die mittlere Teilchengröße der Primärteilchen wird durch Analyse einer Photographie, die mit einem Elektronenmikroskop angefertigt wurde, mit einem Teilchengrößenmessgerät gemessen. Wenn die mittlere Teilchengröße der Primärteilchen eines Keramikpulvers oberhalb von 1,0 µm liegt, wird das Trennelement zerbrechlich, und auch die beschichtete Oberfläche kann zerbrechlich werden. Der Gehalt des Keramikpulvers beträgt vorzugsweise 1 bis 95 Gew.-%, stärker bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt. Wenn der Gehalt des Keramikpulvers weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt, beträgt, ist die Wirkung zur Förderung der Ionendurchlässigkeit und der Batterieeigenschaften nicht ausreichend, und wenn er über 95 Gew.-% beträgt kann das Trennelement zerbrechlich und seine Handhabung schwierig werden. Die Form des Keramikpulvers ist nicht besonders eingeschränkt, und es können auch Kugeln oder regellose Formen eingesetzt werden.

Als Rohmaterial des erfindungsgemäßen Keramikpulvers werden Metalloxide, Metallnitride und Metallcarbide mit elektrisch isolierenden Eigenschaften aufgezählt, und beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid und Zirkoniumoxid werden vorzugsweise eingesetzt.

Als Substrat der vorliegenden Erfindung werden poröses Gewebe, Vlies, Papier und poröse Folien aus elektrisch isolierender organischer, anorganischer Faser oder Zellstoff aufgezählt. Unter diesen sind wegen der Kosten und der geringen Dicke Vlies, Papier oder poröse Folien bevorzugt.

Das Rohmaterial des Substrats kann ein organisches oder anorganisches, synthetisches oder natürliches Material sein, vorausgesetzt daß es elektrisch isolierende Eigenschaften besitzt und Materialien, die organische Faser und/oder anorganische Faser und/oder organischen Faserzellstoff und/oder anorganischen Faserzellstoff enthalten, werden aufgezählt. Als organische Faser werden insbesondere natürliche Fasern, wie eine Faser mit Manilahanf, und thermoplastische Polymerfaser aufgezählt. Als Faser, die ein thermoplastisches Polymer umfaßt, werden Fasern, wie Polyolefine, z. B. Polyethylen und Polypropylen, Reyon, Vinyon, Polyester, Acryl, Polystyrol und Nylon, aufgezählt. Als anorganische Faser werden Glasfaser und Aluminiumoxidfaser aufgezählt.

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt (2) umfaßt ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer, ein Keramikpulver und ein Substrat, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht.

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt (2) ist vorzugsweise eines, in dem das Substrat mit dem vorstehend beschriebenen hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymer, das ein Keramikpulver enthält, beschichtet ist, oder die Poren des Substrats werden mit dem vorstehend beschriebenen hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymer gefüllt, oder das Substrat wird mit dem vorstehend beschriebenen hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymer beschichtet, und die Poren des Substrats werden mit dem vorstehend beschriebenen hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymer gefüllt.

Wenn das Substrat im erfindungsgemäßen Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt (2) eingesetzt wird, beträgt sein Gewicht pro Flächeneinheit vorzugsweise 40 g/m<sup>2</sup> oder weniger, stärker bevorzugt 15 g/m<sup>2</sup> oder weniger. Der Prozentsatz an Poren des Substrats beträgt vorzugsweise 40% oder mehr, stärker bevorzugt 50% oder mehr. Die Dicke des Substrats beträgt vorzugsweise 70 µm oder weniger, stärker bevorzugt 25 µm oder weniger.

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt (3) enthält ein thermoplastisches Polymer, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, in einer Menge von 10 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 30 Gew.-% oder mehr, stärker bevorzugt 40 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das gesamte Trennelement, und das thermoplastische Polymer schmilzt, wenn die Temperatur ansteigt, wodurch die Poren des Trennelements verstopft werden. Wenn das vorstehend beschriebene thermoplastische Polymer als Batterietrennelement verwendet wird, kann es vorteilhafterweise ein Polymer sein, das bei Temperaturanstieg schmilzt. Das thermoplastische Polymer ist, wenn es als ein Trennelement in einer Lithium-Sekundärbatterie eingesetzt wird, im Hinblick auf die Unterbrechungsfunktion vorzugsweise ein Polymer, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger, stärker bevorzugt 200°C oder weniger schmilzt. Die Schmelztemperatur beträgt vorzugsweise etwa 100°C oder mehr, weil dies für die Unterbrechung geeignet



ist.

Als thermoplastisches Polymer werden Polyolefinharze, Acrylharze, Styrolharze, Polyesterharze und Nylonharze aufgezählt. Insbesondere werden Polyethylene, wie Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte und lineares Polyethylen oder deren Wachbestandteile mit niedrigem Molekulargewicht, oder Polyolefinharze, wie Polypropylen, geeignet eingesetzt, weil sie eine angemessene Schmelztemperatur besitzen und leicht erhältlich sind. Diese können allein oder als Gemisch eingesetzt werden.

Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte thermoplastische Polymer ist im Hinblick auf die Dispergierbarkeit in einem Lösungsmittel und die Glätte der beschichteten Oberfläche vorzugsweise ein Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von vorzugsweise 10 µm oder weniger, stärker bevorzugt 6 µm oder weniger. Die Form der Pulverteilchen ist nicht besonders eingeschränkt, und es können beliebige kugelförmige oder regellose Formen eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt (3) ist ein thermoplastisches Polymer vollständig oder teilweise in Form eines Teilchens in einem Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt dispergiert, und die Ausführungsform der Dispersion ist nicht besonders eingeschränkt, vorausgesetzt, daß das thermoplastische Polymer schmilzt, wenn die Temperatur ansteigt, wodurch die Poren des Trennelements blockiert werden.

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt (4) umfaßt eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte (a) bis (e) umfaßt:

- (a) Herstellen einer Aufschlämmlung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers,
- (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmlung,
- (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
- (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
- (e) Trocknen der beschichteten Folie.

Das Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt (4) wird im folgenden genauer beschrieben.

#### Schritt (a): Herstellung einer Aufschlämmlung

Es werden Fälle, in denen ein para-Aramid und ein Polyimid als hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer verwendet werden, als Beispiele erwähnt.

Wenn zum Beispiel ein para-Aramid in einem polaren organischen Lösungsmittel verwendet wird, das 2 bis 10 Gew.-% eines gelösten Alkalimetallchlorids oder Erdalkalimetallchlorids enthält, wird ein para-orientiertes aromatisches Dicarbonsäuredihalogenid in einer Menge von 0,94 bis 0,99 mol je 1,00 mol eines para-orientierten aromatischen Diamins zugegeben und bei einer Temperatur von -20 bis 50°C polykondensiert, wodurch eine Lösung eines Aramids in einem polaren organischen Lösungsmittel hergestellt wird, in der die Konzentration des hergestellten para-orientierten aromatischen Polyamids 1 bis 10 Gew.-% und die Grenzviskosität 1,0 bis 2,8 dl/g beträgt.

Als para-orientiertes aromatisches Diamin, das in der Polykondensation eines para-Aramids eingesetzt wird, werden p-Phenylendiamin, 4,4'-Diaminobiphenyl, 2-Methyl-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,6-Dichlor-p-phenylendiamin, 2,6-Naphthalindiamin, 1,5-Naphthalindiamin, 4,4'-Diaminobenzanilid und 3,4'-Diaminodiphenylether aufgezählt. Die para-orientierten aromatischen Diamine können allein oder als Gemisch eingesetzt und polykondensiert werden.

Als para-orientiertes aromatisches Dicarbonsäuredihalogenid, das in der Polykondensation eines para-Aramids eingesetzt wird, werden Terephthalsäuredichlorid, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid, 2-Chlorterephthalsäuredichlorid, 2,5-Dichlorterephthalsäuredichlorid, 2-Methylterephthalsäuredichlorid, 2,6-Naphthalindicarbonsäuredichlorid und 1,5-Naphthalindicarbonsäuredichlorid aufgezählt. Das para-orientierte aromatische Dicarbonsäuredihalogenid kann allein oder als Gemisch eingesetzt und polykondensiert werden.

Zur Verbesserung der Löslichkeit eines para-Aramids in einem Lösungsmittel wird vorzugsweise ein Alkalimetallchlorid oder ein Erdalkalimetallchlorid eingesetzt. Spezifische Beispiele schließen Lithiumchlorid und Calciumchlorid ein, sind aber nicht auf diese Beispiele eingeschränkt.

Die in das Polymersystem gegebene Menge des vorstehend beschriebenen Chlorids liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 6,0 mol, stärker bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 4,0 mol, bezogen auf 1,0 mol einer in der Polykondensation erzeugten Amidgruppe. Wenn die Menge des Chlorids 0,5 mol oder weniger beträgt, kann die Löslichkeit eines erzeugten para-Aramids ungenügend werden, und wenn die Menge über 6,0 mol liegt, kann es die in einem Lösungsmittel gelöste Menge des Chlorids im wesentlichen übersteigen.

Im allgemeinen kann die Löslichkeit des para-Aramids ungenügend sein, wenn die Menge eines Alkalimetallchlorids oder Erdalkalimetallchlorids weniger als 2 Gew.-% beträgt, und wenn sie über 10 Gew.-% liegt, kann ein Alkalimetallchlorid oder ein Erdalkalimetallchlorid nicht in einem polaren organischen Lösungsmittel, wie einem polaren Lösungsmittel auf Amid-Basis oder einem polaren Lösungsmittel auf Harnstoff-Basis, gelöst werden.

Wenn die para-Amidkonzentration 0,5 Gew.-% oder weniger beträgt, kann die Produktivität merklich abnehmen, wodurch industrielle Nachteile verursacht werden. Wenn die Menge eines para-Aramids über 10 Gew.-% liegt, kann sich das para-Aramid abscheiden und eine stabile Lösung des para-Aramids kann nicht leicht erhalten werden.

Als Lösung eines Polyimids in einem polaren organischen Lösungsmittel wird beispielsweise eine Lösung eines Polyimids in N-Methyl-2-pyrrolidon, in der die Imidierung abgeschlossen wurde, aufgezählt. Die Lösung in N-Methyl-2-pyrrolidon wird durch Polykondensation von 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid mit einem aromatischen

Diamin, wie 4,4'-Bis(p-aminophenoxy)diphenylsulfon, hergestellt. Wenn ein Polyimid als dieses polare organische Lösungsmittel eingesetzt wird, werden Kresol und o-Chlorphenol zusätzlich zu den vorstehend beispielhaft erwähnten Verbindungen aufgezählt.

- Ein Keramikpulver wird in der Lösung des vorstehend beschriebenen polaren organischen Lösungsmittels in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, vorzugsweise 5 bis 100 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile eines hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers gelöst. Wenn die Menge des Keramikpulvers weniger als 1 Gewichtsteil beträgt, ist die Verbesserung der Ionendurchlässigkeit und der Batterieeigenschaften nicht ausreichend. Wenn die Menge über 1500 Gewichtsteilen liegt, wird das Trennelement zerbrechlich und seine Handhabung wird schwierig.
- Gegebenenfalls kann ein thermoplastisches Polymer der Aufschlammung hinzugefügt werden.

#### Schritt (b): Herstellung einer beschichteten Folie

Diese Aufschlammung wird auf eine Grundfolie, ein Stahlband, eine Rolle oder eine Trommel aufgetragen, wodurch eine nasse beschichtete Folie erzeugt wird.

- Als Grundfolie werden beispielsweise Polyethylenterephthalat und Papier, mit dem eine Trennbehandlung durchgeführt wurde, aufgezählt. Dies wird industriell oft angewandt, um eine Lösung auf einem Stahlband mit Korrosionsbeständigkeit, das hochglanzpoliert wurde, aufzutragen. In einem System im Labormaßstab ist es auch möglich, eine Lösung auf eine Rolle oder eine Trommel mit Korrosionsbeständigkeit, die hochglanzpoliert wurden, aufzutragen.

- Als Beschichtungsverfahren werden Beschichtungsverfahren, wie Rakelbeschichten, Rakelstreichverfahren, Rakelauftragung, Gravurbeschichtung oder Schmelzbeschichtung, aufgezählt. In einem System im Labormaßstab sind Rakelauftragung oder Rakelbeschichten günstig. Jedoch wird industriell Schmelzbeschichtung bevorzugt, wobei eine Lösung nicht mit der Aussenluft in Kontakt gebracht wird.

#### Schritt (c): Abscheidung eines hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers

- Die entstandene beschichtete Folie wird in einer Atmosphäre plaziert, die auf konstante Feuchtigkeit und auf eine Temperatur von vorzugsweise 20°C oder mehr geregelt wird, und ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer kann sich abscheiden, und anschließend wird die Folie in eine Koagulationslösung eingetaucht. In einer anderen Ausführungsform wird die Folie in eine Koagulationslösung eingetaucht; die Abscheidung und Koagulation eines Polymers werden gleichzeitig durchgeführt, wodurch eine nasse beschichtete Folie erhalten wird. Für eine einheitliche und schnelle Koagulation ist es auch möglich, daß ein schlechtes Lösungsmittel, zum Beispiel Wasser, zuvor der Aufschlammung zugegeben wird, wodurch die Abscheidungsbedingungen vorbereitet werden.

- Im Fall eines para-Aramids ist es auch möglich, daß ein Teil oder das gesamte Lösungsmittel verdampft wird und gleichzeitig ein Polymer abgeschieden wird; es werden nämlich ein Verfahren zur Lösungsmittelentfernung und Abscheidung gleichzeitig durchgeführt, wodurch eine halbtrocknete oder eine getrocknete beschichtete Folie erhalten werden.

- Als Koagulationslösung kann eine wäßrige Lösung oder eine alkoholische Lösung vorteilhaft verwendet werden. Wenngleich die Lösung nicht besonders eingeschränkt ist, wird bevorzugt eine wäßrige Lösung oder eine alkoholische Lösung verwendet, die ein polares organisches Lösungsmittel enthält, weil das Verfahren zur Lösungsmittelentfernung industriell vereinfacht werden kann.

#### Schritt (d): Entfernung eines polaren organischen Lösungsmittels

- Anschließend wird das polare organische Lösungsmittel von dieser beschichteten Folie entfernt, auf der ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer abgeschieden ist. Für diese Entfernung kann ein Teil oder das gesamte polare organische Lösungsmittel verdampft werden, oder es kann durch Verwendung eines Lösungsmittels entfernt werden, welches das polare organische Lösungsmittel lösen kann, wie Wasser, eine wäßrige Lösung oder eine alkoholische Lösung. Wenn die Entfernung unter Verwendung von Wasser erfolgt, wird bevorzugt demineralisiertes Wasser verwendet. Ferner wird industriell auch bevorzugt, das Waschen in einer wäßrigen Lösung, die das polare organische Lösungsmittel in einer bestimmten Menge enthält, durchzuführen und anschließend das Waschen mit Wasser durchzuführen. Zum Trocknen wird ein Lösungsmittel, das zum Waschen verwendet wurde, durch Erhitzen verdampft. Wenn ein thermoplastisches Polymer, das schmilzt, enthalten ist, liegt die Trockentemperatur bei diesem Vorgang vorzugsweise nicht höher als die Schmelztemperatur.

- Wenn ein para-Aramid unter Verwendung eines Alkalimetallchlorids oder eines Erdalkalimetallchlorids hergestellt wird, wird das Alkalimetallchlorid oder das Erdalkalimetallchlorid zusammen mit einem Lösungsmittel von einer nassen beschichteten Folie, auf der das para-Aramid abgeschieden wurde, gewaschen und entfernt. In einer anderen Ausführungsform wird das Alkalimetallchlorid oder das Erdalkalimetallchlorid von einer getrockneten beschichteten Folie gewaschen und entfernt. Für diese Entfernung wird ein Verfahren gewählt, in dem eine beschichtete Folie in eine Lösung eingetaucht wird, und das Lösungsmittel und das Chlorid eluiert werden. Als Lösung zum Eluieren von Lösungsmittel oder Chlorid wird Wasser, eine wäßrige Lösung oder eine alkoholische Lösung bevorzugt, weil sie sowohl das Lösungsmittel als auch das Chlorid lösen können.

#### Schritt (e): Trocknen

- Die beschichtete Folie, von der das polare organische Lösungsmittel entfernt wurde, kann vorzugsweise bei der Schmelztemperatur eines Polymers, das durch Hitze geschmolzen wurde, oder darunter getrocknet werden, wodurch eine gewünschte getrocknete beschichtete Folie hergestellt wird.

Diese getrocknete beschichtete Folie kann ohne weitere Behandlung als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäß-

rigem Elektrolyt verwendet werden. Um für Unterbrechungseigenschaften zu sorgen, ist bevorzugt ein thermoplastisches Polymer enthalten, wobei dieses thermoplastische Polymer in einem beliebigen Schritt zugegeben werden kann. Ebenso wird bevorzugt eine feine teilchenartige Suspension des thermoplastischen Polymers auf der getrockneten beschichteten Folie aufgetragen und getrocknet, wodurch eine feine Teilchenschicht des thermoplastischen Harzes erzeugt wird.

Als Beschichtungsverfahren werden Beschichtungsverfahren, wie Rakelbeschichten, Rakelstreichverfahren, Rakelauftragung, Gravurbeschichtung und Schmelzbeschichtung, aufgezählt. In einem System im Labormaßstab sind Rakelauftragung oder Rakelbeschichten günstig.

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt (5) umfaßt eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte (a) bis (e) umfaßt:

- (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers,
- (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung auf ein Substrat, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht,
- (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
- (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
- (e) Trocknen der beschichteten Folie.

Das Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt (5) wird genauer beschrieben.

Das Verfahren zum Herstellen eines erfindungsgemäßen Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt (5) geschieht in der gleichen Weise wie für das erfindungsgemäße Trennelement (4), außer, daß ein Substrat, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht, verwendet wird.

Schritt (a) ist der gleiche wie Schritt (a) für das erfindungsgemäße Trennelement (4).

Schritt (b) ist der gleiche wie Schritt (b) für das erfindungsgemäße Trennelement (4), außer, daß das Beschichten auf einem Substrat durchgeführt wird, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht. In einer anderen Ausführungsform ist es auch zulässig, daß eine Aufschlämmung auf eine Rolle oder eine Trommel aufgetragen wird und anschließend das Substrat, das mit der Lösung durchtränkt werden soll, aufgezogen wird.

Die Schritte (c), (d) und (e) können in der gleichen Weise wie die Schritte (c), (d) und (e) für das erfindungsgemäße Trennelement (4) durchgeführt werden.

Diese getrocknete beschichtete Folie kann ohne weitere Behandlung als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt verwendet werden. Um für Unterbrechungseigenschaften zu sorgen oder diese zu verbessern, wird bevorzugt, daß ein thermoplastisches Polymer enthalten ist, und dieses thermoplastische Polymer kann in einem beliebigen Schritt zugegeben werden. Ebenso wird bevorzugt, daß eine feine teilchenartige Suspension des thermoplastischen Polymers auf die getrocknete beschichtete Folie aufgetragen und getrocknet wird, wodurch eine feine Teilchenschicht des thermoplastischen Harzes erzeugt wird. Das Beschichtungsverfahren ist das gleiche wie für das erfindungsgemäße Trennelement (4).

Die Dicke des erfindungsgemäßen Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt beträgt vorzugsweise 5 bis 100 µm. Wenn die Dicke weniger als 5 µm beträgt, kann es dem Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt an Festigkeit fehlen, und die Handhabung kann schwierig sein. Bei einem Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt sorgt eine höhere Dicke für eine leichtere Handhabung, jedoch ist ein Trennelement mit einer kleineren Dicke, so daß kein Kurzschluß verursacht wird, erwünscht, um den Innenwiderstand im Fall einer Lithium-Sekundärbatterie so klein wie möglich zu machen, wenngleich es im Hinblick auf die Dicke im Fall einer Nickel-Cadmium-Batterie keine strenge Beschränkung gibt. Das heißt, in einem Trennelement für eine Lithium-Sekundärbatterie beträgt die Dicke vorzugsweise 5 bis 100 µm, weiter bevorzugt 5 bis 50 µm, insbesondere bevorzugt 5 bis 30 µm.

Es ist bekannt, daß das in der vorliegenden Erfindung verwendete hitzebeständige stickstoffhaltige aromatische Polymer bei einer Temperatur von Zimmertemperatur bis etwa 200°C fast keinen Festigkeitsverlust zeigt und ausgezeichnete Hitzebeständigkeit besitzt. Ferner besitzt es selbst-löschende Eigenschaften, zersetzt sich nicht und behält seine Form bis etwa 300°C bei und wird bei einer Temperatur oberhalb dieses Bereichs durch Hitze zersetzt. Ferner ist bekannt, daß ein Keramikpulver bei einer Temperatur von bis zu etwa 1000°C nahezu keinen Festigkeitsverlust zeigt und ausgezeichnete Hitzebeständigkeit besitzt. Deshalb funktioniert in einer Batterie mit nichtwäßrigem Elektrolyt, in der das erfindungsgemäße Trennelement eingesetzt wird, die Unterbrechungsfunktion, selbst wenn die Temperatur der Batterie aufgrund z. B. eines Kurzschlusses im Inneren oder außerhalb der Batterie ansteigt, und selbst wenn die Temperatur weiter ansteigt, behält es seine Gestalt bis zu einer hohen Temperatur bei, das heißt, es behält seine isolierende Eigenschaft zwischen der Anode und Kathode und sorgt für eine ausgezeichnete Sicherheit.

Die Porengröße des erfindungsgemäßen Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt oder ein Durchmesser der Kugel (nachstehend manchmal als Porengröße bezeichnet), wenn der Hohlraum sich der Form einer Kugel nähert, beträgt vorzugsweise etwa 1 µm oder weniger. Wenn die mittlere Größe der Porengröße oberhalb von 1 µm liegt, tritt möglicherweise das Problem auf, daß, wenn ein Kohlenstoffpulver, das ein Hauptbestandteil der Anode oder Kathode ist oder ein Fragment von diesen abfällt, wahrscheinlich ein Kurzschluß auftritt.

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt kann in einer Lithium-Sekundärbatterie geeignet eingesetzt werden. Im erfindungsgemäßen Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt wird die Folienform des Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, selbst wenn die Temperatur ansteigt, beibehalten, weil es ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver enthält. Falls das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt ein thermoplastisches Harz enthält, wird

ferner, wenn die Batterie lokal oder komplett erhitzt wird, das thermoplastische Polymer geschmolzen und dringt in die feinen Poren des Trennelements ein, wodurch die feinen Poren verstopft werden und der Stromfluß verhindert wird. Ferner fließt, selbst wenn die Temperatur ansteigt das Polymer nicht heraus, weil es in die feinen Poren eingedrungen ist. Demgemäß wird die Unterbrechung der Batterie bewirkt.

- 5 Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt zeigt ausgezeichnete Ionendurchlässigkeit und ausgezeichnete Batterieeigenschaften, wobei das Leistungsmerkmal eines hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers beibehalten wird, nämlich daß die Hitzebeständigkeit und die Kurzschlußtemperatur hoch sind. Ferner besitzt das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt Sicherheitseigenschaften, nämlich daß beim Überhitzen eine Unterbrechung eintritt und es ferner nicht schmilzt, wenn es erhitzt wird, 10 und eine hohe Kurzschlußtemperatur hat, wodurch die Sicherheit noch weiter verbessert wird. Durch Verwendung des vorstehend beschriebenen Trennelements wird die Kurzschlußtemperatur der erfindungsgemäßen Lithiumbatterie erhöht und die Sicherheit weiter verbessert.

#### Beispiele

- 15 Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter, schränken aber deren Schutzzumfang nicht ein. In den Beispielen und Vergleichsbeispielen sind die Test- und Bewertungsverfahren oder Beurteilungsverfahren wie folgt.

#### 20 (1) Grenzviskosität

- In der vorliegenden Erfindung ist die Grenzviskosität als ein Wert definiert, der durch das folgende Messverfahren gemessen wird. Für eine Lösung, die durch Auflösen von 0,5 g eines para-Aramidpolymers in 100 ml 96- bis 98%iger Schwefelsäure hergestellt wurde, sowie für 96- bis 98%ige Schwefelsäure wurden jeweils bei 30°C mittels eines Kapil- 25 larviskosimeters die Fließzeiten gemessen, und die Grenzviskosität wurde gemäß der folgenden Formel unter Verwendung des Verhältnisses der gemessenen Fließzeiten berechnet.

Grenzviskosität =  $\ln(T/T_0)/C$  [Einheit: dl/g].

T und  $T_0$  geben die Fließzeiten einer Lösung von para-Aramid in Schwefelsäure bzw. Schwefelsäure an, und C bedeutet die para-Aramidkonzentration (dl/g) in der Lösung von para-Aramid in Schwefelsäure.

#### 30 (2) Messung der Dicke einer beschichteten Folie

Die Dicke der erhaltenen beschichteten Folie wurde gemäß JIS K7130-1992 gemessen.

#### 35 (3) Porenverhältnis

- Die beschichteten Folien wurden in Quadrate mit einer Kantenlänge von 10 cm zerschnitten, und das Gewicht (W in g) sowie die Dicke (D in cm) wurden gemessen. Die Gewichte der Materialien in der Probe wurden berechnet, das Gewicht jedes Materials ( $W_i$ ) wurde durch das wahre spezifische Gewicht geteilt, das Volumen jedes Materials wurde hypothetisch angesetzt, und das Hohlraumverhältnis (Vol.-%) wurde berechnet.

Porenverhältnis (%) =  $100 - \{(W_1/\text{wahres spez. Gew. 1}) + (W_2/\text{wahres spez. Gew. 2}) + \dots + W_n/\text{wahres spez. Gew. n}\}/(100 \cdot D)$

$$45 \quad W = \sum_{i=1}^n W_i$$

- Für das Flächengewicht der beschichteten Folien wurden diese in Quadrate mit einer Kantenlänge von 10 cm geschnitten, und die Gewichte wurden gemäß der folgenden Formel gemessen.

Flächengewicht (g/m<sup>2</sup>) = Gewicht der Probe (g)/0,01 (m<sup>2</sup>).

- 55 Das Flächengewicht jedes Materials wurde aus der Menge, die zur Folienherzeugung verwendet wurde, und dem Verhältnis berechnet.

#### (4) Gasdurchlässigkeit

- 60 Als Luftdurchlässigkeit wurde die Durchflußmenge an Luft durch eine Probe mit einer Messfläche von 11,3 cm<sup>2</sup> (Durchmesser: 38 mm) bei einem Druck von 3 kg/cm<sup>2</sup> mittels eines Perni Porometer, hergestellt von Porous Materials Inc., U.S., gemäß ASTM F316-86 gemessen.

Im allgemeinen wird beurteilt, daß wenn die Luftdurchlässigkeit höher ist, im gleichen Materialsystem die Iondurchlässigkeit weitaus besser ist und die Batterieeigenschaften auch verbessert sind.

#### 65 (5) Zugfestigkeit

Ein Probenkörper wurde aus den entstandenen Beschichtungsfolien mittels eines Dumbbell-Schneidegeräts, hergestellt von Dumbbell Corp., herausgeschnitten, und die Zugfestigkeit, der Elastizitätsmodul und die Bruchdehnung wur-

den gemäß JIS K-7127 mittels eines Instron Universal Tester Modell 4301, hergestellt von Instron Japan Corp., gemessen.

#### (6) Messung der Reißfestigkeit

Für das Verfahren JIS K-7128-1991 C (Reißverfahren unter einem rechten Winkel) wurde ein Probenkörper aus den entstandenen Beschichtungsfolien mittels eines Dumbbell-Schneidegeräts, hergestellt von Dumbbell Corp., herausgeschnitten, und die Reißfestigkeit wurde gemäß dem Verfahren JIS K-7128-1991 C (Reißverfahren unter einem rechten Winkel) mittels eines Instron Universal Tensile Tester Modell 4301, hergestellt von Instron Japan Corp., gemessen. Beide Enden der Probe wurden in die Einspannbacken der Universal-Zugprüfmaschine eingespannt, mit einer Geschwindigkeit von 200 mm/min gezogen, und die Last sowie die Veränderung während des Zugversuchs wurden mit einem Aufzeichnungsgerät aufgezeichnet. Die Reißfestigkeit wurde aus der Last berechnet, bei der das Einreißen der Probe begann. Anschließend wurde der Reißübertragungswiderstand aus dem Mittelwert der Lasten, bis die Probe vollständig zerbrochen war, berechnet.

Die Reißfestigkeit und der Reißübertragungswiderstand wurden gemäß der folgenden Formeln berechnet.

$$\text{Reißfestigkeit (kg/mm)} = \frac{\text{Maximallast, als das Reißen der Probe begann}}{\text{Probendicke}}$$

$$\text{Reißübertragungswiderstand (kg/mm)} = \frac{\text{Mittelwert der Lasten nach dem Beginn des Reißens der Probe bis zum vollständigen Bruch}}{\text{Probendicke}}$$

#### (7) Messung des elektrischen Innenwiderstands in einer Flachbatterie

(zur Messung des elektrischen Widerstands, der Bewertung der Unterbrechungswirkung und der Bewertung der Hitzebeständigkeit des Trennelements gedacht)

Beschichtete Folien wurden in Quadrate mit einer Kantenlänge von 25 mm zerschnitten und mit einer Elektrolytlösung einer 1 N Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in Propylencarbonat getränkt. Diese wurden sandwichartig zwischen zwei Platinplatenelektroden mit einer Dicke von 0,5 mm und einem Durchmesser von 18 mm gelegt zwischen diesen Elektroden wurde 1 Volt bei 1 kHz angelegt um den elektrischen Innenwiderstand der Flachbatterie zu messen, und der elektrische Innenwiderstand bei einer Temperatur von 25°C wurde als elektrischer Widerstand des Trennelements genommen. Diese Flachbatterie wurde auf eine Heizplatte gelegt und mit einer Geschwindigkeit von 4°C/min von 25°C auf 200°C erhitzt. Die Temperatur, bei welcher der elektrische Innenwiderstand bei diesem Verfahren ansteigt, wurde als Betriebstemperatur der Unterbrechung erkannt.

#### (8) Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Zur Herstellung einer Anode wurden ein Lithium-Nickelatpulver, ein kohlenstoffhaltiges leitendes Pulver und Polyvinylidenfluorid in einem Gewichtsverhältnis von 87 : 10 : 3 unter Verwendung von N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel gemischt, wodurch eine Paste hergestellt wurde. Diese Paste wurde auf eine 20 µm dicke Aluminiumfolie aufgetragen, getrocknet und gepreßt, wodurch eine Schicht mit einer Dicke von 85 µm erzeugt wurde. Zur Herstellung einer Kathode wurden Graphitpulver und Polyvinylidenfluorid in einem Gewichtsverhältnis von 90 : 10 unter Verwendung von N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel gemischt, wodurch eine Paste hergestellt wurde. Diese Paste wurde auf eine 10 µm dicke Kupferfolie aufgetragen, getrocknet und gepreßt wodurch eine Schicht mit einer Dicke von 100 µm erzeugt wurde. Lithiumhexafluorophosphat wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat (Gewichtsverhältnis 30 : 35 : 35) gelöst (Konzentration 1 mol/l), wodurch eine Lösung erhalten wurde, die als eine Elektrolytlösung eingesetzt wurde. Das in den Beispielen der vorliegenden Erfindung beschriebene Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt wurde als ein Trennelement eingesetzt.

Die verwendete Batterie hatte eine flache Struktur mit einer Anodenfläche von 2,34 cm<sup>2</sup>. Die Kathodenplatte, das Trennelement und die Anodenplatte, wie vorstehend hergestellt, wurden in dieser Reihenfolge in einem Gehäuse unter einer Argonatmosphäre laminiert, und anschließend wird das Trennelement vollständig mit der Elektrolytlösung durchtränkt. Mit der hergestellten Flachbatterie wurden 8 Lade-Entlade-Zyklen mit einer Ladespannung von 4,2 V und einer Entladespannung von 2,75 V durchgeführt, und die Entladungskapazität (Entladungsstrom: 1,5 mA) wurde im 8. Zyklus gemessen, definiert als Entladungskapazität bei 0,2 C. Auch die Zyklus-Verschlechterung wurde gemessen. Das Laden wurde unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen durchgeführt, und die Entladungskapazität (Entladungsstrom: 22,5 mA) wurde gemessen, die als Entladungskapazität bei 3 C definiert ist. "C" ist dadurch definiert, daß das Entladen innerhalb einer Stunde erfolgt, demgemäß ist "3 C" dadurch definiert, daß das Entladen innerhalb von 20 Minuten erfolgt. Die Ladeeigenschaften der Batterie bei 3 C wurden gemäß der folgenden Formel berechnet.

## Entladungskapazität bei 3 C

$$\text{Ladeeigenschaften (\%)} \text{ der Batterie bei } 3 \text{ C} = \frac{\text{Entladungskapazität bei } 3 \text{ C}}{\text{Entladungskapazität bei } 0,2 \text{ C}} \cdot 100$$

## (9) Sicherheitstest in einer zylindrischen Batterie

Die in der gleichen Weise wie in Punkt (8) hergestellten Anodenplattenelektroden und die Kathodenplattenelektroden wurden mit dem vorstehend beschriebenen Trennelement in der Reihenfolge Kathode, Trennelement, Anode und Trennelement laminiert, und das entstandene Laminat wurde von einem Ende her aufgewickelt, wodurch ein Elektrodenelement in Rollenform hergestellt wurde.

Das vorstehend beschriebene Elektrodenelement wurde in eine Batteriedose eingeschoben, mit der vorstehend beschriebenen nichtwäßrigen Elektrolytlösung getränkt, und es wurde ein Batteriedeckel, der auch als sicheres Anodenende fungierte, über eine Dichtung befestigt, wodurch eine zylindrische Batterie der Größe 18650 erhalten wurde.

## (10) Verfahren zur Messung der mittleren Teilchengröße eines Keramikpulvers

Die mittlere Teilchengröße wurde erhalten, indem eine Photographie, die mit einem Elektronenmikroskop aufgenommen wurde, unter Verwendung eines Teilchengrößenmessgeräts TGZ 3, hergestellt von Carl Zeiss Corp., analysiert wurde.

## Beispiel 1

## 1. Herstellung von Poly(p-phenylenterephthalamid)

Poly(p-phenylenterephthalamid) (nachstehend manchmal als PPTA bezeichnet) wurde unter Verwendung eines abtrennbaren 3 l-Kolbens, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Pulver ausgerüstet war, hergestellt. Der Kolben wurde vollständig getrocknet, mit 2200 g N-Methyl-2-pyrrolidon gefüllt, und 151,07 g eines Calciumchloridpulvers, das 2 Stunden im Vakuum bei 200°C getrocknet worden war, wurden zugegeben, und das entstandene Gemisch wurde zur vollständigen Auflösung auf 100°C erhitzt. Die Temperatur wurde wieder auf Zimmertemperatur abgesenkt, und 68,23 g p-Phenyldiamin wurden zugegeben und vollständig gelöst. Anschließend wurden 124,97 g Terephthalsäuredichlorid in zehn Portionen in Intervallen von etwa 5 Minuten zugegeben, während diese Lösung bei 20°C ± 2°C gehalten wurde. Die letzte der zehn Portionen Terephthalsäuredichlorid wurde im gleichen Gewicht N-Methyl-2-pyrrolidon (nachstehend manchmal als NMP bezeichnet) gelöst, bevor sie der Lösung zugegeben wurde.

Die Lösung wurde durch ein Drahtsiebgewebe aus Edelstahl mit 1500 mesh filtriert. Die entstandene Lösung war eine flüssigkristalline Phase mit einer PPTA-Konzentration von 6% und zeigte optische Anisotropie. Ein Teil der PPTA-Lösung wurde als Probe entnommen und erneut in Wasser ausgefällt, wodurch PPTA mit einer Grenzviskosität von 2,01 dl/g erhalten wurde.

## 2. Herstellung einer PPTA-Aufschlämmung zum Beschichten

65 g der PPTA-Lösung des vorstehend beschriebenen Verfahrens 1 von Beispiel 1 wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, hierzu wurden 235 g NMP gegeben, und das Gemisch wurde schließlich zu einer isotropen Lösung mit einer PPTA-Konzentration von 1,3 Gew.-% verarbeitet und 60 Minuten gerührt.

In die vorstehend beschriebene Lösung wurden 3,9 g feiner Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mittlere Teilchengröße 0,013 µm) gemischt, und das Gemisch wurde 240 Minuten gerührt. Die Aufschlämmung, in der die feinen Aluminiumoxidteilchen ausreichend dispergiert waren, wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert, dann unter vermindertem Druck entschäumt, wodurch eine Aufschlämmung zum Beschichten erhalten wurde.

## 3. Herstellung einer Beschichtungsfolie

Eine Polyethylenterephthalat-(nachstehend manchmal als PET bezeichnet) Folie mit einer Dicke von 100 µm wurde auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Länge von 350 mm aufgewickelt. Auf die PET-Folie wurde ein Substrat (Polyesterpapier, Handelsname 0132TH-8 vom engen Denier-Typ, Flächengewicht 8 g/m<sup>2</sup>, Dicke 20 µm; hergestellt von Japan Vilene Co., Ltd.) gewickelt. Ein Ende des Substrats wurde auf der Trommel mit einem Klebeband befestigt. Am anderen Ende wurde ein Gewicht von 0,6 g so angehängt, daß die Last einheitlich auf das Substrat einwirkte. Eine Beschichtungs rakel aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 20 mm wurde am oberen Ende der Trommel parallel so montiert, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,3 mm betrug. Die Trommel wurde so gedreht, daß das Ende, das mit dem Klebeband befestigt war, sich zwischen der Trommel und der Beschichtungs rakel befand, und angehalten. Die Trommel wurde mit 0,5 U/min gedreht, während die wie vorstehend hergestellte PPTA-Aufschlämmung zum Beschichten dem Substrat vor der Beschichtungs rakel zugeführt wurde, wodurch Beschichten auf dem Substrat durchgeführt wurde.



Als das gesamte Substrat beschichtet war, wurde das Drehen der Trommel beendet, und es blieb 10 Minuten unter einer Atmosphäre bei einer Temperatur von 23°C und einer Feuchtigkeit von 50% stehen, wodurch sich PPTA abscheiden konnte. Die 100 µm dicke PET-Folie und die beschichtete Folie, die durch Auftragen der Aufschlämmung auf das Substrat und Abscheidenlassen hergestellt wurde, wurden in Verbundform von der Trommel genommen und in demineralisiertes Wasser getaucht und 12 Stunden gewaschen, wobei das demineralisierte Wasser weiterströmte. Nach dem Waschen wurde die PET-Folie aufgenommen, und die nasse beschichtete Folie wurde von beiden Seiten sandwichartig mit Polyestergeweben versehen, ferner sandwichartig zwischen Aramidfilze eingeschoben, auf eine ebene Aluminiumplatte mit einer Dicke von 3 mm aufgebracht, und hierauf wurde eine Nylonfolie mit einer Dicke von 0,1 mm gelegt, und die umgebende Fläche wurde mit einem Dichtungsmaterial verschlossen und 2 Stunden bei 150°C getrocknet, wobei das Innere evakuiert wurde, wodurch eine getrocknete beschichtete Folie erhalten wurde.

#### 4. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Suspensionen von Polyolefin (nachstehend als "PO" bezeichnet) (Chemipearl WF 640 und Chemipearl WP 100, hergestellt von Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) wurden in gleichen Mengen gemischt, und hierzu wurde demineralisiertes Wasser gegeben, so daß der Feststoffgehalt 30% betrug, wodurch eine Polyolefinsuspension zum Beschichten hergestellt wurde.

Chemipearl WF 640 und Chemipearl WP 100: Polyolefine mit einem niedrigeren Molekulargewicht und einer Teilchengröße von 1 µm (gemessen durch das Colter Counter-Verfahren).

Eine PET-Folie mit einer Dicke von 25 µm, mit der eine Trennbehandlung durchgeführt worden war, wurde auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Länge von 350 mm aufgewickelt. Auf die PET-Folie wurde die vorstehend beschriebene getrocknete beschichtete Folie, die auf eine Breite von 300 mm und eine Länge von 900 mm zugeschnitten worden war, gewickelt, und ein Ende wurde mit einem Klebeband auf der Trommel befestigt.

Am anderen Ende wurde ein Gewicht von 0,6 g so angehängt, daß die Last einheitlich auf die getrocknete beschichtete Folie einwirkte. Eine Beschichtungs rakel aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 20 mm wurde am oberen Ende der Trommel parallel montiert, so daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,075 mm betrug. Die Trommel wurde so gedreht, daß das Ende, das mit dem Klebeband befestigt war, sich zwischen der Trommel und der Beschichtungs rakel befand, und angehalten. Die Trommel wurde mit 0,5 U/min gedreht, während die wie vorstehend hergestellte Polyolefinsuspension zum Beschichten der getrockneten beschichteten Folie vor der Beschichtungs rakel zugeführt wurde, wodurch Auftragen der Polyolefinsuspension auf die getrocknete beschichtete Folie durchgeführt wurde. Als die gesamte getrocknete beschichtete Folie beschichtet war, wurde das Drehen der Trommel beendet, sie blieb stehen und trocknete 60 Minuten, wodurch ein Trennelement für einen nichtwäßrigen Elektrolyt erhalten wurde.

#### 5. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwäßrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 26,3 µm, ein Flächengewicht von 19,2 g/m<sup>2</sup> (PET-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; PPTA: 3,1 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 3,1 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,0 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis von 44,8%.

Das Trennelement wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß eine Oberfläche eine poröse Schicht war, die aus einem PPTA-Harz in Form von Fibrillen bestand, wobei die Schicht eine Dicke von etwa 0,1 µm oder weniger hatte, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen den Fibrillen dispergiert waren, und die Schicht Hohlräume mit einer Porengröße von 0,05 bis 0,2 µm hatte. Eine andere Oberfläche trug Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 µm in Form einer Schicht mit einer Dicke von etwa 5 µm. Der Abschnitt wurde betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers gefüllt worden waren, so daß die feinen Aluminiumoxidteilchen zwischen dem PPTA-Harz in Form von Fibrillen mit einer Dicke von etwa 0,1 µm oder weniger dispergiert waren.

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 105 ml/s, eine Zugfestigkeit von 4,9 kg/mm<sup>2</sup>, eine Bruchdehnung von 2,8%, eine Reißfestigkeit von 4,9 kg/mm und einen Reißübertragungswiderstand von 2,5 kg/mm.

#### 6. Messung des Unterbrechungsvermögens und Bewertung der Hitzebeständigkeit

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 25 Ω. Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach; von etwa 100°C an begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 120°C 100 Ω. Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

#### 7. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 188 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 41% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt hatte.



## 8. Sicherheitstest an einer zylindrischen Batterie

Zwei zylindrische Batterien, die im vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten worden waren, wurden in einen überladenen Zustand versetzt, indem 150%iges Aufladen, bezogen auf die festgelegte Kapazität, durchgeführt wurde, anschließend wurde der Durchstechtest mit einer Nadel durchgeführt. Der Durchstechtest mit einer Nadel wurde entsprechend der Richtlinie des Sicherheitsbewertungsstandards an einer Lithium-Sekundärbatterie der Nippon Chikudench Battery Association (Nippon Chikudench Kogyokai Guideline SBA-G1101-1995) durchgeführt.

Trotz einer derart schweren Bedingung, wie Überladung, zeigte die Batterie, mit welcher der Test durchgeführt wurde, weder Bruch noch Entzündung.

10

## Beispiel 2

## 1. Herstellung einer PPTA-Aufschlammung zum Beschichten

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer, daß das Gewicht der beigemischten feinen Aluminiumoxidteilchen 39 g betrug.

## 2. Herstellung einer beschichteten Folie

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungsrakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,1 mm betrug.

## 3. Auftragen einer Polyolefinsuspensionsschicht

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 4 von Beispiel 1 erhalten. (0081)

## 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwäßrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 24,1 µm, ein Flächengewicht von 17,8 g/m<sup>2</sup> (PET-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; PPTA: 0,42 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 4,2 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,0 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis von 45,3%. Das Trennelement wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß eine Oberfläche eine poröse Schicht war, die aus einem PPTA-Harz in Form von Fibrillen bestand, wobei die Schicht eine Dicke von etwa 0,1 µm oder weniger hatte, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen den Fibrillen dispergiert waren, und die Schicht Hohlräume mit einer Porengröße von 0,05 bis 0,2 µm hatte. Eine andere Oberfläche trug Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 µm in Form einer Schicht mit einer Dicke von etwa 5 µm. Der Abschnitt wurde betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers gefüllt worden waren, so daß die feinen Aluminiumoxidteilchen zwischen dem PPTA-Harz in Form von Fibrillen mit einer Dicke von etwa 0,1 µm oder weniger dispergiert waren.

40

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 750 ml/s.

## 5. Messung des Unterbrechungsvermögens und Bewertung der Hitzebeständigkeit

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 20 Ω. Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 100°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 120°C 252 Ω. Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

50

## 6. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 193 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 47% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt hatte.

55

## Beispiel 3

60

## 1. Herstellung einer Polyimidharzaufschlammung zum Beschichten

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes, das in einem Lösungsmittel löslich ist, mit einer Polymerkonzentration von 20% (Ricacoat PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 2 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mittlere Teilchengröße 0,013 µm) wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Hierzu wurden 45 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Die Aufschlammung, in der die feinen Aluminiumoxidteilchen

65

ausreichend dispergiert waren, wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert, dann unter vermindertem Druck entschäumt, wodurch eine Aufschlammung zum Beschichten erhalten wurde.

## 2. Herstellung einer Beschichtungsfolie

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungs rakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,1 mm betrug.

## 3. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten.

## 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwäßrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 27,4 µm, ein Flächengewicht von 18,1 g/m<sup>2</sup> (PET-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; Polyimid: 4,4 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 0,44 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,3 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis von 45,4%.

Der Abschnitt des Trennelements wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch eine Schicht, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers so gefüllt worden waren, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen dispergiert waren, wodurch in dem porösen Polyimidharz eine offene Zelle erzeugt wurde, und eine Schicht, die Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 µm und einer Dicke von etwa 5 µm enthielt, gefunden wurden.

## 5. Messung des Unterbrechungsvermögens und Bewertung der Hitzebeständigkeit

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 35 Ω. Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 100°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 120°C 70 Ω. Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

## 6. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 183 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 8% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt hatte.

## Beispiel 4

### 1. Herstellung einer Polyimidharzaufschlammung zum Beschichten

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes, das in einem Lösungsmittel löslich ist, mit einer Polymerkonzentration von 20% (Ricacoat PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 7 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mittlere Teilchengröße 0,013 µm) wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Hierzu wurden 28 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Die Aufschlammung, in der die feinen Aluminiumoxidteilchen ausreichend dispergiert waren, wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert, dann unter vermindertem Druck entschäumt, wodurch eine Aufschlammung zum Beschichten erhalten wurde.

### 2. Herstellung einer Beschichtungsfolie

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungs rakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,1 mm betrug.

### 3. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 4 von Beispiel 1 erhalten.

### 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwäßrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 26,7 µm, ein Flächengewicht von 17,7 g/m<sup>2</sup> (PET-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; Polyimid: 3,4 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 1,2 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,1 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis von 46,5%. Der Abschnitt des Trennelements wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch eine Schicht, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen die

Polyesterfaser des Substratpapiers so gefüllt worden waren, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen dispergiert waren, wodurch in dem porösen Polyimidharz eine offene Zelle erzeugt wurde, und eine Schicht, die Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 µm und einer Dicke von etwa 5 µm enthielt, gefunden wurden.

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 680 ml/s.

5

## 5. Messung des Unterbrechungsvermögens

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 25 Ω. Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 100°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 120°C 79 Ω. Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

15

## 6. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 190 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 24% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt hatte.

20

## Beispiel 5

### 1. Herstellung einer Polyimidharzaufschlammung zum Beschichten

25

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes, das in einem Lösungsmittel löslich ist, mit einer Polymerkonzentration von 20% (Ricacoat PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 10 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mittlere Teilchengröße 0,013 µm) wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Hierzu wurden 40 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Die Aufschlammung, in der die feinen Aluminiumoxidteilchen ausreichend dispergiert waren, wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert, dann unter vermindertem Druck entschäumt, wodurch eine Aufschlammung zum Beschichten erhalten wurde.

35

### 2. Herstellung einer Beschichtungsfolie

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungs rakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,1 mm betrug.

40

### 3. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 4 von Beispiel 1 erhalten, außer, daß die Beschichtungs rakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, so daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,05 mm betrug. (0097)

45

### 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwäßrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 29,6 µm, ein Flächengewicht von 20,5 g/m<sup>2</sup> (PET-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; Polyimid: 4,9 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 2,5 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,1 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis von 48,1%. Der Abschnitt des Trennelements wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch eine Schicht, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers so gefüllt worden waren, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen dispergiert waren, wodurch in dem porösen Polyimidharz eine offene Zelle erzeugt wurde, und eine Schicht, die Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 µm und einer Dicke von etwa 5 µm enthielt, gefunden wurden.

55

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 3200 ml/s, eine Zugfestigkeit von 4,5 kg/mm<sup>2</sup>, eine Bruchdehnung von 14,0%, eine Reißfestigkeit von 7,5 kg/mm und einen Reißübertragungswiderstand von 3,3 kg/mm.

### 5. Messung des Unterbrechungsvermögens und Bewertung der Hitzebeständigkeit

60

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 35 Ω. Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 100°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 120°C 221 Ω. Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

65

## 6. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 187 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 63% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt hatte.

## 7. Sicherheitstest an einer zylindrischen Batterie

Zwei zylindrische Batterien, die im vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten worden waren, wurden in einen überladenen Zustand versetzt, indem 150%iges Aufladen, bezogen auf die festgelegte Kapazität, durchgeführt wurde, anschließend wurde der Durchstechtest mit einer Nadel durchgeführt. Der Durchstechtest mit einer Nadel wurde entsprechend der Richtlinie des Sicherheitsbewertungsstandards an einer Lithium-Sekundärbatterie der Nippon Chikudenchi Battery Association (Nippon Chikudenchi Kogyokai Guideline SBA-G1101-1995) durchgeführt.

Trotz einer derart schweren Bedingung, wie Überladung, zeigte die Batterie, mit welcher der Test durchgeführt wurde, weder Bruch noch Entzündung.

## Beispiel 6

## 1. Herstellung einer Polyimidharzaufschlammung zum Beschichten

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes, das in einem Lösungsmittel löslich ist, mit einer Polymerkonzentration von 20% (Ricacoat PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 10 g feine Aluminiumoxidteilchen (AMS-12; hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) mit einer Teilchengröße von 0,4 µm wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Hierzu wurden 45 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt, dann unter vermindertem Druck entschäumt, wodurch eine Aufschlammung zum Beschichten erhalten wurde. Diese Aufschlammung wurde 24 Stunden stehengelassen, wodurch die feinen Aluminiumoxidteilchen abgeschieden wurden.

## 2. Herstellung einer Beschichtungsfolie

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungs rakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,1 mm betrug.

## 3. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 4 von Beispiel 1 erhalten.

## 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwäßrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 26,5 µm, ein Flächengewicht von 17,8 g/m<sup>2</sup> (PET-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; Polyimid: 3,0 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 1,5 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,3 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis von 46,0%. Der Abschnitt des Trennelements wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch eine Schicht, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,4 µm zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers so gefüllt worden waren, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen dispergiert waren, wodurch in dem porösen Polyimidharz eine offene Zelle erzeugt wurde, und eine Schicht, die Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 µm und einer Dicke von etwa 5 µm enthielt, gefunden wurden.

Das Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 120 ml/s bis 270 ml/s, die an manchen Stellen ungleichmäßig war.

## Vergleichsbeispiel 1

## 1. Herstellung einer Polyimidharzaufschlammung zum Beschichten

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes, das in einem Lösungsmittel löslich ist, mit einer Polymerkonzentration von 20% (Ricacoat PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde unter vermindertem Druck entschäumt, wodurch eine Beschichtungsfolie erhalten wurde.

## 2. Herstellung einer Beschichtungsfolie

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungs rakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,05 mm betrug.

## 3. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 4 von Beispiel 1 erhalten.

## 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwäßrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 28,0 µm, ein Flächengewicht von 17,7 g/m<sup>2</sup> (PET-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; Polyimid: 4,6 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,1 g/m<sup>2</sup>) und ein Porenverhältnis von 47,3%. Der Abschnitt des Trennelements wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch eine Schicht, in der ein poröses Polyimidharz zwischen die Polyesterfasern des Substratpapiers gefüllt worden war, und eine Schicht, die Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 µm und einer Dicke von etwa 5 µm enthielt, gefunden wurden.

Das Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von nur 3 ml/s.

## 5. Messung des Unterbrechungsvermögens und Bewertung als Trennelement für Batterien

Aufgrund der schlechten Durchtränkung mit Elektrolyt ist es unmöglich dieses zu messen.

## Beispiel 7

## 1. Herstellung einer PPTA-Streichpaste zum Beschichten

## PPTA-Streichpaste zum Beschichten ①

100 g der PPTA-Streichpaste des vorstehend beschriebenen Verfahrens 1 von Beispiel 1 wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, hierzu wurden 140 g NMP gegeben, und das Gemisch wurde schließlich zu einer isotropen Lösung mit einer PPTA-Konzentration von 2,5 Gew.-% verarbeitet und 60 Minuten gerührt. In die vorstehend beschriebene Lösung mit einer PPTA-Konzentration von 2,5 Gew.-% wurden 6 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C) gemischt, und das Gemisch wurde 240 Minuten gerührt.

Die Streichpaste zum Beschichten wurde dreimal durch einen Feinstzerkleinerer geleitet, wodurch die feinen Aluminiumoxidteilchen vollständig dispergiert wurden, und wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert.

Dann wurde unter vermindertem Druck entschäumt, wodurch eine Streichpaste zum Beschichten erhalten wurde.

## 2. Herstellung einer porösen Folienschicht

Eine PET-Folie mit einer Dicke von 100 µm wurde auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Länge von 350 mm gewickelt. Auf die PET-Folie wurde ein Substrat (Trennelement aus Polyethylen; Flächengewicht 10,5 g/m<sup>2</sup>; Dicke 16 µm; Porenverhältnis 40%) gewickelt. Ein Ende des Substrats wurde auf der Trommel mit einem Klebeband befestigt. Am anderen Ende wurde ein Gewicht von 0,6 g so angehängt, daß die Last einheitlich auf das Substrat einwirkte. Eine Beschichtungs rakel aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 25 mm wurde am oberen Ende der Trommel parallel so montiert, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,15 mm betrug. Die Trommel wurde so gedreht, daß das Ende, das mit dem Klebeband befestigt war, sich zwischen der Trommel und der Beschichtungs rakel befand, und angehalten. Die Trommel wurde mit 0,5 U/min gedreht, während die wie vorstehend hergestellte PPTA-Aufschlämmung zum Beschichten dem Substrat vor der Beschichtungs rakel zugeführt wurde, wodurch Beschichten auf dem Substrat durchgeführt wurde.

Das gesamte Substrat wurde beschichtet, die Trommel blieb 10 Minuten unter einer Atmosphäre bei einer Temperatur von 23°C und einer Feuchtigkeit von 50% stehen, während die Trommel gedreht wurde, damit sich das PPTA abscheiden konnte. Die 100 µm dicke PET-Folie und die Folie, die durch Auftragen und Abscheiden der Streichpaste auf dem Substrat hergestellt worden war, wurden in Verbundform von der Trommel genommen und in demineralisiertes Wasser getaucht und 12 Stunden gewaschen, wobei das demineralisierte Wasser weiterströmte. Nach dem Waschen wurde die PET-Folie aufgenommen, und die nasse beschichtete Folie wurde von beiden Seiten sandwichartig mit Polyesterstoffen versehen, ferner sandwichartig zwischen Aramidfilzen eingeschoben, auf eine ebene Aluminiumplatte mit einer Dicke von 3 mm aufgebracht, und hierauf wurde eine Nylonfolie mit einer Dicke von 0,1 mm gelegt und die umgebende Fläche wurde mit einem Dichtungsmaterial verschlossen und 6 Stunden bei 70°C getrocknet, wobei das Innere evakuiert wurde, wodurch ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt erhalten wurde.

## 3. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwäßrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 24,0 µm, ein Flächengewicht von 17,0 g/m<sup>2</sup> (Trennelement aus Polyethylen: 10,5 g/m<sup>2</sup>; PPTA: 3,2 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 3,2 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis der hitzebeständigen Schicht von 59,4%. Die Folie wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß eine Oberfläche eine poröse Schicht war, die aus einem PPTA-Harz in Form von Fibrillen bestand, wobei die Schicht eine Dicke von etwa 0,1 µm oder weniger hatte, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen den Fibrillen dispergiert waren, und die Schicht Hohlräume mit einer Porengröße von 0,05 bis 0,2 µm hatte. Der Abschnitt wurde betrachtet, wobei eine zweischichtige Struktur gefunden wurde, in der das PPTA-Harz in das Substrat des Trennelements aus Polyethylen eingedrungen war und daran haftete.

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 43 ml/s.

#### 4. Messung des Unterbrechungsvermögens

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 20  $\Omega$ . Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 130°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 135°C 2 k $\Omega$ . Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

#### 5. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 193 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 53% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt hatte.

#### Beispiel 8

##### 1. Herstellung einer Polyimidharz-Streichpaste zum Beschichten

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes mit einer Polymerkonzentration von 20% (PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 10 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C) wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Hierzu wurden 60 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Das Gemisch wurde dreimal durch einen Feinstzerkleinerer geleitet, um die feinen Aluminiumoxidteilchen vollständig zu dispergieren, und die Streichpaste zum Beschichten wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert und anschließend unter vermindertem Druck entschäumt, wodurch eine Streichpaste zum Beschichten erhalten wurde.

##### 2. Herstellung einer porösen Folienschicht

Eine PET-Folie mit einer Dicke von 100  $\mu$ m wurde auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Länge von 350 mm gewickelt. Auf die PET-Folie wurde ein Substrat (Trennelement aus Polyethylen; Flächengewicht 10,5 g/m<sup>2</sup>; Dicke 16  $\mu$ m; Porenverhältnis 40%) gewickelt. Ein Ende des Substrats wurde auf der Trommel mit einem Klebeband befestigt. Am anderen Ende wurde ein Gewicht von 0,6 g so angehängt, daß die Last einheitlich auf das Substrat einwirkte. Eine Beschichtungs rakel aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 25 mm wurde am oberen Ende der Trommel parallel so montiert, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,03 mm betrug. Die Trommel wurde so gedreht, daß das Ende, das mit dem Klebeband befestigt war, sich zwischen der Trommel und der Beschichtungs rakel befand, und angehalten. Die Trommel wurde mit 0,5 U/min gedreht, während die wie vorstehend hergestellte PPTA-Aufschlämmung zum Beschichten dem Substrat vor der Beschichtungs rakel zugeführt wurde, wodurch Beschichten auf dem Substrat durchgeführt wurde.

Das gesamte Substrat wurde beschichtet, die Trommel blieb 10 Minuten unter einer Atmosphäre bei einer Temperatur von 23°C und einer Feuchtigkeit von 50% stehen, während die Trommel gedreht wurde, damit sich das PPTA abscheiden konnte. Die 100  $\mu$ m dicke PET-Folie und die Folie, die durch Auftragen und Abscheiden der Streichpaste auf dem Substrat hergestellt worden war, wurden in Verbundform von der Trommel genommen und in demineralisiertes Wasser getaucht und 12 Stunden gewaschen, wobei das demineralisierte Wasser weiterströmte. Nach dem Waschen wurde die PET-Folie aufgenommen, und die nasse beschichtete Folie wurde von beiden Seiten sandwichartig mit Polyesterstoffen versehen, ferner sandwichartig zwischen Aramidfilze eingeschoben, auf eine ebene Aluminiumplatte mit einer Dicke von 3 mm aufgebracht, und hierauf wurde eine Nylonfolie mit einer Dicke von 0,1 mm gelegt und die umgebende Fläche wurde mit einem Dichtungsmaterial verschlossen und 6 Stunden bei 70°C getrocknet, wobei das Innere evakuiert wurde, wodurch ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt erhalten wurde.

##### 3. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Die vorstehend beschriebene getrocknete Folie hatte eine Dicke von 28,0  $\mu$ m, ein Flächengewicht von 17,5 g/m<sup>2</sup> (Trennelement aus Polyethylen: 10,5 g/m<sup>2</sup>; PI: 4,7 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 2,3 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis der hitzebeständigen Schicht von 65,9%. Die Folie wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen im porösen Polyimidharz dispergiert waren, wodurch eine offene Zelle erzeugt wurde, und diese Dispersion drang in das Substrat des Trennelements aus Polyethylen ein und haftete daran, wobei eine zweischichtige Struktur erzeugt wurde.

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 60 ml/s.

#### 4. Messung des Unterbrechungsvermögens

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 35  $\Omega$ . Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach,

ab etwa 130°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 135°C 2,5 k $\Omega$ . Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

## 5. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 183 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 61% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt hatte.

### Beispiel 9

#### 1. Herstellung einer Polyimidharz-Streichpaste zum Beschichten

50 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes mit einer Polymerkonzentration von 20% (PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 150 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.; Sumicorumdum, mit einer mittleren Teilchengröße von 0,3  $\mu$ m und einer Teilchengrößenverteilung von 0,1 bis 1,0  $\mu$ m) wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und hierzu wurden 350 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Das Gemisch wurde dreimal durch einen Feinstzerkleinerer geleitet, um die feinen Aluminiumoxidteilchen vollständig zu dispergieren, und die Streichpaste zum Beschichten wurde unter vermindertem Druck entschäumt, wodurch eine Streichpaste zum Beschichten erhalten wurde.

#### 2. Herstellung einer porösen Folienschicht

Eine PET-Folie mit einer Dicke von 100  $\mu$ m wurde auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Länge von 350 mm gewickelt. Auf die PET-Folie wurde ein Substrat (Trennelement aus Polyethylen; Flächengewicht 10,5 g/m<sup>2</sup>; Dicke 16  $\mu$ m; Porenverhältnis 40%) gewickelt. Ein Ende des Substrats wurde auf der Trommel mit einem Klebeband befestigt. Am anderen Ende wurde ein Gewicht von 0,6 g so angehängt, daß die Last einheitlich auf das Substrat einwirkte. Eine Beschichtungs rakel aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 25 mm wurde am oberen Ende der Trommel parallel so montiert, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,05 mm betrug. Die Trommel wurde so gedreht, daß das Ende, das mit dem Klebeband befestigt war, sich zwischen der Trommel und der Beschichtungs rakel befand, und angehalten. Die Trommel wurde mit 0,5 U/min gedreht, während die wie vorstehend hergestellte PPTA-Aufschlämmung zum Beschichten dem Substrat vor der Beschichtungs rakel zugeführt wurde, wodurch Beschichten auf dem Substrat durchgeführt wurde.

Das gesamte Substrat wurde beschichtet, die Trommel wurde 2 Stunden auf eine Temperatur von 70°C erwärmt, um das Lösungsmittel zu verdampfen, wobei ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt erhalten wurde.

#### 3. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Die vorstehend beschriebene getrocknete Folie hatte eine Dicke von 24,0  $\mu$ m, ein Flächengewicht von 28,1 g/m<sup>2</sup> (Trennelement aus Polyethylen: 10,5 g/m<sup>2</sup>; PI: 1,1 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 16,5 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis der hitzebeständigen Schicht von 25,7%. Der Abschnitt der Folie wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen im porösen Polyimidharz dispergiert waren, wodurch eine offene Zelle erzeugt wurde, und diese Dispersion drang in das Substrat des Trennelements aus Polyethylen ein und haftete daran, wobei eine zweischichtige Struktur erzeugt wurde.

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 38 ml/s.

#### 4. Messung des Unterbrechungsvermögens

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 31  $\Omega$ . Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 130°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 135°C 2,8 k $\Omega$ . Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

## 5. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 183 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 40% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt hatte.



1. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver.
2. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer, ein Keramikpulver und ein Substrat, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht. 5
3. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 2, wobei das Substrat ein Gewicht je Flächeneinheit von 40 g/m<sup>2</sup> oder weniger und eine Dicke von 70 µm oder weniger besitzt.
4. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Substrat organische Fasern und/oder anorganische Fasern umfaßt. 10
5. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 4, wobei die organischen Fasern aus einem thermoplastischen Polymer bestehen.
6. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 4, wobei die anorganischen Fasern Glasfasern sind. 15
7. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt ein thermoplastisches Polymer, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, in einer Menge von 10 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das gesamte Trennelement, enthält, und das thermoplastische Polymer schmilzt, wenn die Temperatur ansteigt, und die Hohlräume des Trennelements verstopft.
8. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, umfassend eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte umfaßt: 20
  - (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers, 25
  - (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung,
  - (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
  - (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
  - (e) Trocknen der beschichteten Folie. 30
9. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, umfassend eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte umfaßt:
  - (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers, 35
  - (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung auf ein Substrat, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht,
  - (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie, 40
  - (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
  - (e) Trocknen der beschichteten Folie.
10. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt, erhalten durch Auftragen einer feinen teilchenartigen Suspension eines thermoplastischen Polymers auf dem Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 8 oder 9 und Trocknen der Suspension, wodurch eine feine Teilchenschicht des thermoplastischen Harzes erzeugt wird. 45
11. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das hitzebeständige stickstoffhaltige aromatische Polymer ein aromatisches Polyimid oder ein aromatisches Polyamid ist.
12. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 11, wobei das aromatische Polyamid ein para-orientiertes aromatisches Polyamid mit einer Grenzviskosität von 1,0 bis 2,8 dl/g ist. 50
13. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 11, wobei das aromatische Polyimid ein aromatisches Polyimid ist, das in einem Lösungsmittel löslich ist.
14. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das Keramikpulver eine mittlere Teilchengröße der Primärteilchen von 1,0 µm oder weniger besitzt, und der Gehalt des Keramikpulvers 1 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Trennelements, beträgt. 55
15. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das Keramikpulver ein Metalloxid, Metallnitrid oder Metallcarbid ist.
16. Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach Anspruch 15, wobei das Metalloxid Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid oder Zirkoniumoxid ist.
17. Lithium-Sekundärbatterie, umfassend das Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 16. 60

- Leerseite -

PTO 03-2046

CY=DE DATE=19991111 KIND=A1  
PN=19 918 856

SEPARATOR ELEMENT FOR BATTERIES WITH NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
[Trennelement für Batterien mit nichtsässrigem Elektrolyt]

Y. Shinohara, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. March 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): DE
DOCUMENT NUMBER	(11): 19918856
DOCUMENT KIND	(12): A1 (13): Application
PUBLICATION DATE	(43): 19991111
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 19918856.4
APPLICATION DATE	(22): 19990426
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): H 01 M 2/14
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33): JP
PRIORITY NUMBER	(31): 10-116838
PRIORITY DATE	(32): 19980427
INVENTOR	(72): Shinohara, Y.; Tsujimoto Y.; Nakano, T.
APPLICANT	(71): Sumitomo Chemical Co., Ltd.
TITLE	(54): SEPARATOR ELEMENT FOR BATTERIES WITH NONAQUEOUS ELECTROLYTE
FOREIGN TITLE	[54A]: Trennelement für Batterien mit nichtsässrigem Elektrolyt

A separator element for batteries with nonaqueous electrolyte, including a heat-resistant, nitrogen-containing aromatic polymer and a ceramic powder.

The present invention relates to a separator element for batteries with nonaqueous electrolyte, including a heat-resistant, nitrogen-containing aromatic polymer and a ceramic powder, and a lithium secondary battery.

/2

A lithium primary battery or a lithium secondary battery that uses a nonaqueous electrolyte is highly valued because of its properties, which include a high capacity and a high energy density. The main structure of these batteries includes a separator composed of an electrically insulating porous film inserted between the positive electrode (anode) and negative electrode (cathode), an electrolyte solution that contains a lithium salt saturates the pores of the film, and the anode and cathode, as well as the separator element are laminated or wound into a roll. With a lithium secondary battery various safety measures must be provided to protect against problems resulting from its high capacity and high energy density, such as a significant increase in the battery temperature due to short circuits inside and outside of a battery. Various proposals related to the separator element have been made for solving these problems.

---

\* Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

Safety measures to which a separator can contribute include, in particular, the shutoff property and short-circuit property. Here, the term "cutoff" (also called "fuse") means that if the battery temperature increases due to malfunctions such overcharging or external or internal short-circuiting, then part of the separator melts, thereby stopping up the pores, and the current is cut off. The temperature at which this phenomenon occurs is called the cutoff temperature. The term "short-circuit property" means that when the temperature increases beyond the cutoff temperature, the separator element melts and a large hole results, once again causing a short-circuit. The temperature corresponding to this phenomenon is called the short-circuit temperature. Batteries with a nonaqueous electrolyte need a separator element with a lower cutoff temperature and a higher short-circuit temperature.

In conventional designs a thin, porous film is used as a separator element in a lithium secondary battery. Celgard® manufactured by Hoechst Co., for example, is preferred as a separator element in a lithium secondary battery. However, a nonaqueous electrolyte battery separator element with improved heat resistance and a higher short-circuit temperature is desirable

A completely aromatic polyamide-based polymer with excellent heat resistance has been investigated as a raw material for a separator element in batteries with a nonaqueous electrolyte. For example, JP-B-59-36 939 describes a method of producing a porous film

that is made of an aromatic polymer that is an aromatic polyamide or an aromatic polyimide. JP-B-59-14 494 describes a method of producing a porous film consisting of an aromatic polyamide and its use as a battery separator. Moreover, JP-A-5-335 005 describes the use of Normex® paper (meta-aramid paper) from du Pont Co. as a separator element in a lithium secondary battery. Similarly, JP-A-7-78 608 and 7-37 571 propose the use of a nonwoven fabric or paper-like sheet made of meta-aramid as a battery separator element. Additionally, JP-A-62-37 871 and 2-46 649 describe the use of polyimide as a separator element in batteries with a nonaqueous electrolyte solution. These publications present a material that has excellent ion permeability and battery properties, while maintaining the same heat resistance.

With regard to the cutoff and short-circuit properties, however, JP-A-3-291 848 and JP-B-4-1 692 propose that, for assuring the safety of a battery, if a short-circuit occurs inside or outside a battery, the battery separator element can have a cutoff function that cuts off the current by providing a clogging material that is melted by heat on a porous film of thermoplastic resin and by covering the surface of a microporous film when this clogging material melts. Moreover, according to JP-A-60-52 and 60-136 161, a battery separator element can possess a cutoff function by having a polyethylene-based resin powder adhere to a polypropylene nonwoven and by melting the resin, whereby the pores of the nonwoven material become clogged. However, thermoplastic resins are used in these publications.



Consequently, the heat resistance is insufficient, the short-circuit temperature low, and the use is limited due to safety considerations.

One object of this invention is to provide a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte with excellent ion permeability and outstanding battery properties, whereby the advantages of a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer are retained, so that the heat resistance and the short-circuit temperature are high.

An additional object of this invention is to provide separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte that is safe in that it cuts off in case of overheating, has a high enough short-circuit temperature that it is not melted when heated and, moreover, has outstanding safety properties. Moreover, it is an object of this present invention to make available a lithium secondary battery that is provided with a high short-circuit temperature and excellent safety features by the use of such a separator element.

These objects were achieved on the basis of the finding that a separator element that contains a ceramic powder in a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer is highly heat-resistant, has a high short-circuit temperature, and also possesses excellent ion permeability.

The present invention relates namely to (1) a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte, containing a heat-resistant, nitrogen-containing aromatic polymer and a ceramic powder.

Moreover, the present invention relates to (2) a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte, containing a heat-resistant, nitrogen-containing aromatic polymer, a ceramic powder, and a substrate of a fabric, a nonwoven, paper, or a porous film.

Moreover, the present invention relates to (3) a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as in (1) or (2), whereby the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte contains a thermoplastic polymer that melts at a temperature of 260°C or less, at an amount of 10 wt-% or more, with reference to the total separator element, and the thermoplastic polymer melts when the temperature increases, clogging the pores of the separator element. /3

Moreover, the present invention relates to (4) a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte, containing a coated film that is produced in a process that includes the following steps:

(a) preparing a slurry which can contain a thermoplastic resin that melts at a temperature of 260°C or less, by dispersing a ceramic powder in a solution of polar organic solvent containing a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer at an amount of 1 to 1,500 parts by weight, with reference to 100 parts by weight of the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer;

- (b) producing a coated film by applying the slurry;
- (c) depositing the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer on the coated film;
- (d) removing the polar organic solvent from said coated film;
- and
- (e) drying the coated film.

Moreover, the present invention (5) relates to a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte, containing a coated film produced by a method that contains the following steps:

- (a) preparing a slurry which can contain a thermoplastic resin that melts at a temperature of 260°C or less, by dispersing a ceramic powder in a solution of polar organic solvent containing a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer at an amount of 1 to 1,500 parts by weight, with reference to 100 parts by weight of the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer;
- (b) producing a coated film by applying the slurry to a substrate made of a fabric, a nonwoven, paper, or a porous film;
- (c) depositing the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer on the coated film;
- (d) removing the polar organic solvent from said coated film;
- and
- (e) drying the coated film.

Additionally, the present invention (6) relates to a lithium secondary battery that includes a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in one of the points (1) through (5).

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte made in accordance with this invention includes a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer and a ceramic powder.

The heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer made in accordance with this invention is a polymer that whose basic framework contains a nitrogen atom and an aromatic ring. Examples include an aromatic polyamide (occasionally called "aramid" below), an aromatic polyimide (occasionally called "polyimide" below), and an aromatic polyamideimide.

Examples of the aramid include a meta-oriented aromatic polyamide (occasionally called a "meta-aramid" below) and a para-oriented aromatic polyamide (occasionally called a "para-aramid" below). A para-aramid is preferable since it has a tendency to become porous.

The para-amide is prepared by the polycondensation of a para-oriented aromatic diamine with a para-oriented aromatic dicarboxylic halide and essentially it consists of repeating units in which amide bonds are bonded in the para-orientation or corresponding orientation

(for example, in an orientation coaxial or parallel to the reverse direction, as in 4,4'-biphenylene, 1,5-naphthalene, or 2,6-naphthalene).

In particular, examples of para-aramids with a structure in the para-orientation or an orientation corresponding to the para-orientation, include poly(p-phenyleneterephthalamide), poly(p-benzamide), poly(4,4'-benzanilideterephthalamide), poly(p-phenylene-4,4'-biphenylenedicarboxylic amide), poly(p-phenylene-2,6-naphthalenedicarboxylic amide), poly(2-chloro-p-phenyleneterephthalamide), and p-phenyleneterephthalamide/2,6-dichloro p-phenyleneterephthalamide copolymer.

The para-aramid in accordance with the present invention can be dissolved in a polar organic solvent, whereby a low-viscosity solution is produced that has an intrinsic viscosity that is preferably 1.0 to 2.8 dl/g, more preferably 1.7 to 2.5 dl/g, that has excellent coating properties. Satisfactory film strength cannot be produced if the intrinsic viscosity is less than 1.0 dl/g. If the intrinsic viscosity is greater than 2.8 dl/g, no stable para-amide solution can be easily obtained and it can be difficult to produce a film, since a para-amide is deposited.

The polar organic solvent used here is, for example, a polar amide-based solvent or a polar urea-based solvent. Specific examples include N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl-2-

pyrrolidone, and tetramethylurea, although they are not limited to these examples.

The para-aramid in accordance with this invention is preferably a porous polymer in the form of a fibril. Microscopically, the fibril-like polymer is in the form of a nonwoven material and in the form of a porous layer containing pores, being a so-called porous para-aramid resin.

The polyimide used in the present invention is not particularly restricted and is preferably a complete aromatic polyimide prepared by the polycondensation of an aromatic diacid anhydride with a diamine. Specific examples of the diacid anhydride include pyromellitic dianhydride, 3,3'-4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride, 3,3'-4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane, and 3,3'-4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, but are not limited to these /4 examples. Specific examples of the diamine include oxydianiline, p-phenylenediamine, benzophenonediamine, 3,3'-methylenedianiline, 3,3'-diaminobenzophenone, 3,3'-diaminodiphenylsulfone, 1,5'-naphthalenediamine, but they are not limited to these examples. In the present invention, if a porous film is prepared directly from a polyimide solution, a polyimide that is soluble in a solvent may be used in a suitable fashion. This polyimide may be, for example, a polyimide that is a polycondensate of 3,3'-4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride and an aromatic diamine.

In addition to the polar organic solvents given as examples used for the aramid, those suitable for the polyimide include dimethylsulfoxide, cresol, o-chlorophenol.

A porous polyimide is preferable in the present invention. For example, a solid film can be bored by a mechanical or laser process, thereby making it into a porous material. If a polyimide film is prepared by a solution casting method, a porous film can be prepared by controlling molding conditions of the polyimide, for example the polymer concentration during coating. Moreover, a uniform and fine porous film can be prepared using a solution of any given polymer concentration by combining ceramic powders. Gas permeability can be controlled by the amount of ceramic powder added.

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte made in accordance with this invention must contain a ceramic powder. The ceramic powder is captured and held by a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer and brought into a position in which it is dispersed in whole or in part in the separator element of batteries with a nonaqueous electrolyte.

Preferably, the ceramic powder used in the present invention has a mean particle size of the primary particles of 1.0  $\mu\text{m}$  or less, more preferably 0.5  $\mu\text{m}$  or less, considering its influence on the strength of a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte and considering its smoothness on the coated surface. The mean particle size of the primary particles is measured by analyzing a



photograph taken with an electron microscope with a device for measuring particle size. If the mean particle size of the primary particles of a ceramic powder is over 1.0  $\mu\text{m}$ , then the separator element becomes brittle and the coated surface can also become brittle. The amount of ceramic powder is preferably 1 to 95 wt-%, more preferably 5 to 50 wt-%, with reference to the weight of the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte. If the ceramic powder content is less than 1 wt-% with reference to the weight of the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte, then the effect of promoting ion permeability and battery property is insufficient and if it is greater than 95 wt-%, then the separator element can become brittle, making handling difficult. The type of ceramic powder is not particularly limited and it may also be spheres or irregular shapes.

Metal oxide, metal nitride, and metal carbide with electrically insulating properties are possible raw materials for the ceramic powder in accordance with this invention, preferred examples being aluminum oxide, silicon dioxide, titanium dioxide, and zirconium oxide.

Porous woven fabric, nonwovens, paper, and porous films made of electrically insulating organic or inorganic fiber or cellulose are possible raw materials for the substrate in accordance with the present invention. Nonwovens, paper, and porous films are preferred, due to considerations of cost and their thinness.

The raw material of the substrate can be an organic or inorganic, synthetic or natural material, providing it has electrically insulating properties, and materials that contain organic and/or inorganic fiber and/or organic and/or inorganic fiber pulp. In particular, natural fibers such as a fiber with manila hemp and thermoplastic polymer fiber are possibilities for use as the organic fiber. Possible thermoplastic polymers include fibers such as polyolefins, e.g., polyethylene and polypropylene, rayon, vinylon, polyester, acryl, polystyrene, and nylon. Possible inorganic fibers include glass fiber and aluminum oxide fiber.

The separator (2) for batteries with a nonaqueous electrolyte in accordance with the present invention comprises a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer, a ceramic powder, and a substrate made of a woven fabric, a nonwoven, paper, or a porous film.

The separator (2) for batteries with a nonaqueous electrolyte in accordance with the present invention is preferably one in which the substrate is coated with the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer described above that contains a ceramic powder or the pores of the substrate are filled with the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer described above or the substrate is coated with the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer described above and the pores of the substrate are

filled with the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer described above.

If the substrate is used in the separator element (2) for batteries with a nonaqueous electrolyte in accordance with this invention, its weight per unit area is preferably 40 g/m<sup>2</sup> or less, more preferably 15 g/m<sup>2</sup> or less. The pore content of the substrate is preferably 40% or more, more preferably 50% or more. The substrate is preferably 70 μm or less thick, more preferably 25 μm or less.

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte (3) in accordance with the present invention contains a thermoplastic polymer that melts at a temperature of 260°C or less, used at an amount of 10 wt-% or more, preferably 30 wt-% or more, more preferably 40 wt-% or more, with reference to the entire separator, and the thermoplastic polymer melts if the temperature increases, thereby clogging the pores of the separator element. If used as a battery separator element, the thermoplastic polymer described above may advantageously be a polymer that melts when the temperature increases. In view of its cutoff function, if used as a separator element in a lithium secondary battery the thermoplastic polymer is preferably a polymer that melts at a temperature of 260°C or less, more preferably 200°C or less. The melting point is preferably approximately 100°C or more, since this is suitable for cutoff.

Polyolefin resins, acrylic resins, styrene resins, polyester resins, and nylon resins are possible thermoplastic polymers. In particular, polyethylenes such as low-density polyethylene, high-density polyethylene, and linear polyethylene or their low-molecular-weight wax components or polyolefin resins such as polypropylene are suitable, since they have an appropriate melting point and are readily available. They may be used alone or in mixtures.

Considering its dispersibility in a solvent and the smoothness of the coated surface, the thermoplastic polymer used in the present invention is preferably a powder with a mean particle size of preferably 10  $\mu\text{m}$  or less and more preferably 6  $\mu\text{m}$  or less. The shape of the powder particles is not particularly limited and any spherical or irregular shapes can be used.

In the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte (3) in accordance with the present invention, a thermoplastic polymer is dispersed in whole or in part in the form of a particle in a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte. The type of dispersion is not particularly limited, as long as the thermoplastic polymer melts if temperature rises, clogging pores in the separator.

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte (4) in accordance with the present invention comprises a coated film that is obtained using a process that includes the following steps (a) to (e):

- (a) preparing a slurry which can contain a thermoplastic resin that melts at a temperature of 260°C or less, by dispersing a ceramic powder in a solution of polar organic solvent containing a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer at an amount of 1 to 1,500 parts by weight, with reference to 100 parts by weight of the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer;
- (b) producing a coated film by applying the slurry;
- (c) depositing the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer on the coated film;
- (d) removing the polar organic solvent from said coated film;
- and
- (e) drying the coated film.

The method of producing separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte (4) in accordance with the present invention will be described in greater detail below.

#### Step (a): Preparing a Slurry

Cases in which a para-aramid and a polyimide are used as heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymers will be presented as examples.

For example, if a para-aramid is used in a polar organic solvent containing 2 to 10 wt-% dissolved alkaline metal chloride or

alkaline-earth metal chloride, a para-oriented aromatic dicarboxylic dihalide is added at an amount of 0.94 to 0.99 mol per 1.00 mol para-oriented aromatic diamine and polycondensed at a temperature of -20 to 50°C, yielding a solution of an aramid in a polar organic solvent, in which the concentration of the para-oriented aromatic polyamide produced is 1 to 10 wt-% and the intrinsic viscosity is 1.0 to 2.8 dl/g.

Para-oriented aromatic diamines used in the polycondensation of a para-aramid include p-phenylenediamine, 4,4'-diaminobiphenyl, 2-methyl-p-phenylenediamine, 2-chloro-p-phenylenediamine, 2,6-dichloro-p-phenylenediamine, 2,6-naphthalenediamine, 1,5-naphthalenediamine, 4,4'-diaminobenzanilide, and 3,4'-diaminodiphenyl ether. The para-oriented aromatic diamines can be used alone or in a mixture and they undergo polycondensation.

Para-oriented aromatic dicarboxylic dihalides used in the polycondensation of a para-aramid include terephthalic dichloride, biphenyl-4,4'-dicarboxylic dichloride, 2-chloroterephthalic dichloride, 2,5-dichloroterephthalic dichloride, 2-methylterephthalic dichloride, 2,6-naphthalenedicarboxylic dichloride, and 1,5-naphthalenedicarboxylic dichloride. The para-oriented aromatic dicarboxylic dihalide can be used alone or in a mixture and subjected to polycondensation.

In order to improve solubility of a para-aramid in a solvent, an alkali-metal chloride or alkaline-earth metal chloride is preferably

used. Specific examples include lithium chloride and calcium chloride, but are not limited to these examples.

The amount of chloride described above that is added to the polymer system is preferably in the range of 0.5 to 6.0 mol, more preferably in the range of 1.0 to 4.0 mol, with reference to 1.0 mol of amide group produced in the polycondensation. If the amount of chloride is 0.5 mol or less, the solubility of a para-aramid that is produced may be insufficient and if the amount is over 6.0 mol, it can essentially exceed the amount of chloride dissolved in a solvent.

In general, the solubility of a para-aramid may be insufficient if the amount of alkali-metal chloride or alkaline-earth metal chloride is less than 2 wt-% and if it is greater than 10 wt-%, an alkali-metal chloride or alkaline-earth metal chloride may not be dissolved in a polar, organic solvent, such as a polar amide-based solvent or a polar urea-based solvent.

If the para-amide concentration is 0.5 wt-% or less, productivity decrease noticeably, producing an industrial disadvantage. If the quantity of para-aramid is greater than 10 wt-%, the para-aramid may be deposited and a stable para-aramid solution may not be readily obtained.

A possible polar organic solvent for a polyimide solution is, for example, a solution of polyimide in N-methyl-2-pyrrolidone, in which the imidation has been completed. Solution in N-methyl-2-

pyrrolidone is prepared by polycondensation of 3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride, with an aromatic diamine such as 4,4'-bis(p-aminophenoxy)diphenylsulfone. If a polyimide is used as this polar organic solvent, then cresol and o-chlorophenol may be used, in addition to the compounds mentioned above as examples. /6

A ceramic powder is dissolved in the polar organic solvent mentioned above, at an amount of 1 to 1,500 parts by weight, preferably 5 to 100 parts by weight per 100 parts by weight heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer. If the quantity of ceramic powder is less than 1 parts by weight, the improvement in ion permeability and the battery property is insufficient. If the quantity is greater than 1,500 parts by weight, then the separator element becomes brittle and handling is difficult.

A thermoplastic polymer may optionally be added to the slurry solution.

#### Step (b): Preparation of a Coated Film

This slurry is coated on a base film, a steel belt, a roll, or a drum, forming a wet coated film.

Possible base films include, for example, polyethylene terephthalate and paper subjected to separation treatment. This is frequently used in industrial for applying a solution to a corrosion-resistant steel belt that has been polished to mirror finish. In a



lab-scale system, it is also possible to apply a solution to a roll or a drum with corrosion resistance that has been polished to a mirror finish.

Possible coating methods include knife coating, blade coating, bar coating, gravure coating, or melt film coating. In a lab-scale system, bar coating and knife coating are favorable. On the industrial scale, however, melt film coating is preferable, where a solution is not brought into contact with outside air.

Step (c): Deposition of heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic  
polymer

The resulting coated film is placed in an atmosphere that is controlled for constant humidity and a temperature preferably of 20°C or more. A heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer is allowed to be deposited. Then, the film is immersed in a coagulating solution. In another embodiment, the film is immersed in a coagulating solution and deposition and coagulation of a polymer are carried out simultaneously, producing a wet coated film. For uniform and rapid coagulation, it is also possible to first add a poor solvent, such as water, to the slurry, thereby setting up the deposition conditions.

In the case of a para-aramid, it is also possible to evaporate part or all of the solvent and a polymer is deposited at the same time. In this way, a process for removing the solvent and a

deposition process are carried out simultaneously, producing a semi-dried or dried coated film.

An aqueous solution or alcoholic solution can be used advantageously as the coagulation solution. Even though the solution is not particularly limited, it is preferable to use an aqueous or alcoholic solution that contains a polar organic solvent, since this simplifies the solvent-removal process in industry.

#### Step (d): Removal of polar organic solvent

Next, the polar organic solvent is removed from this coated film, on which a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer is deposited. For removal, the polar organic solvent may be evaporated in whole or in part or it may be removed by using a solvent capable of dissolving the polar organic solvent, such as water, an aqueous solution, or an alcohol solution. When water is used for solvent removal, demineralized water is preferred. Moreover, in industry it is preferred that washing be conducted in an aqueous solution that contains a certain quantity of the polar organic solvent. Washing with water is then carried out. For drying, the solvent that was used for washing evaporated by heating for removal. If a thermoplastic polymer that melts is present, then the drying temperature used in this process should preferably be no higher than its melting point.

If a para-aramid is prepared using an alkali-metal chloride or alkaline-earth metal chloride, then the alkali-metal chloride or alkaline-earth metal chloride is washed and removed along with the solvent from a wet coated film on which the para-aramid has been deposited. In another embodiment, the alkali-metal chloride or alkaline-earth metal chloride is washed and removed from a dried coated film. For this removal, a method is selected in which a coated film is immersed in a solution and the solvent and chloride are eluted. Water, an aqueous solution, or an alcohol solution is preferred as the solution for eluting a solvent or chloride, since it is capable of dissolving both the solvent and the chloride.

#### Step (e): Drying

The coated film from which the polar organic solvent has been removed can preferably be dried at or below the melting point of a polymer that is melted by heat, producing a desired dried coated film.

The dried coated film can be used without further treatment as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte. In order to supply the cutoff properties, it is preferable to use a thermoplastic polymer, which may be added in any desired step. It is also preferred that a fine, particle-like suspension of the thermoplastic polymer be applied to the dried coated film and dried, producing a fine-particle layer of the thermoplastic resin.

Coating methods such as knife coating, blade coating, bar coating, gravure coating, melt film coating are possible coating processes. In a lab-scale system, bar coating and knife coating are favorable.

The separator element form batteries with a nonaqueous electrolyte (5) in accordance with the present invention comprises a coated film prepared by a method that includes the following steps (a) to (e):

- (a) preparing a slurry which can contain a thermoplastic resin that melts at a temperature of 260°C or less, by dispersing a ceramic powder in a solution of polar organic solvent containing a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer at an amount of 1 to 1,500 parts by weight, with reference to 100 parts by weight of the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer;
- (b) producing a coated film by applying the slurry to a substrate made of a fabric, a nonwoven, paper, or a porous film;
- (c) depositing the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer on the coated film;
- (d) removing the polar organic solvent from said coated film;
- and
- (e) drying the coated film.

The process for producing a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte (5) in accordance with the present invention now will be described in greater detail.

The method for producing a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte (5) in accordance with the present invention is the same as for separator element (4) in this invention, except that a substrate made of a woven fabric, a nonwoven, paper, or porous film is used.

The step (a) is the same as step (a) for separator element (4) of the present invention.

The step (b) is the same as step (b) for separator element (4) of the present invention, except that the coating is applied to a substrate made of a woven fabric, a nonwoven, paper, or a porous film. In another embodiment, it is also permissible to apply a slurry to a roll or drum and then to mount the substrate to be impregnated with the solution.

The steps (c), (d), and (e). can be carried out in the same manner as steps (c), (d), and (e) in separator element (4) of the present invention.

This dried, coated film can be used as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte without additional treatment. In order to provide or improve cutoff properties, it is preferable that a thermoplastic polymer be used. This thermoplastic polymer can be added during any step. It is also preferable that a fine,

particle-like suspension of the thermoplastic polymer be applied to the dried, coated film and dried, in order to form a fine particle layer of thermoplastic resin. The coating procedure is the same as the one used for separator element (4) of this invention.

The preferred thickness of the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte of the present invention is 5 to 100  $\mu\text{m}$ . If the thickness is less than 5  $\mu\text{m}$ , the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte may lack strength and handling can be difficult. For a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte, greater thickness means easier handling. However, a separator element with a thickness small enough so that no short circuit is caused is desirable from the standpoint of making internal resistance as low as possible, in the case of a lithium secondary battery, but there is no strict limitation on thickness in the case of a nickel-cadmium battery. In other words, in a separator element for a lithium secondary battery, the thickness is preferably 5 to 100  $\mu\text{m}$ , more preferably 5 to 50  $\mu\text{m}$ , most preferably 5 to 30  $\mu\text{m}$ .

It is known that the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer used in the present invention has practically no loss of strength at temperatures ranging from room temperature to about 200°C and that it possesses excellent heat resistance. Moreover, it has self-extinguishing properties, does not decompose, and maintains its shape up to around 300°C. At temperatures in excess of this range is broken down by heat. Moreover, it is known that a

ceramic powder displays virtually no loss of strength at temperatures up to about 1000°C and that it possesses excellent heat resistance. Consequently, in a battery with a nonaqueous electrolyte and the separator element of this invention, the cutoff function works even if the battery temperature rises due to a short circuit inside or outside the battery and even if the temperature continues to rise it maintains its shape up to a high temperature, i.e., it keeps its insulating property between the anode and the cathode and provides outstanding safety.

The pore size of the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte in accordance with the present invention, or the diameter of the sphere (occasionally referred to below as pore size) if the cavity can be approximated by a sphere, is preferably about 1  $\mu\text{m}$  or less. If the average pore size is greater than 1  $\mu\text{m}$ , there is the possibility of a short circuit if a carbon powder, which is a primary component of the anode or cathode, or a fragment of this powder falls off.

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte in accordance with this invention is suitable for use in a lithium secondary battery. In the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte made in accordance with this invention, the film of the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte maintains its shape even if the temperature rises, since it contains a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer

and a ceramic powder. Moreover, if the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte made in accordance with this invention containing a thermoplastic resin, if the battery is heated locally or completely, the thermoplastic polymer melts and penetrates /8 into the fine pores of the separator element, clogging the fine pores and, thus, stopping the current. Moreover, even if the temperature increases the polymer does not flow out, since it has penetrated into the fine pores. Cutoff of the battery is accomplished in this way.

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte in accordance with the present invention has excellent ion permeability and excellent battery properties, while maintaining the characteristics of a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer, namely a high heat resistance and a high short-circuit temperature. Moreover, the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte in accordance with the present invention possesses safety properties, namely that cutoff occurs when it is overheated and, in addition, it does not melt when heated and it has a high short-circuit temperature, thus offering even better safety. Using the separator element described above, the short-circuit temperature of the lithium battery made in accordance with this invention can be increased and safety can be further improved.



## Examples

The following examples further illustrate the present invention specifically, but do not limit the scope of its protection. In the examples and comparison examples, the test and evaluation methods or assessment methods are as follows.

### (1) Intrinsic Viscosity

In the present invention the intrinsic viscosity is defined as a value that is measured by the following method of measurement. A solution prepared by dissolving 0.5 g of a para-aramid polymer in 100 ml of 96 to 98% sulfuric acid and 96 to 98% sulfuric acid were subjected to flow-time measurements at 30°C using a capillary viscometer and the intrinsic viscosity was calculated in accordance with the following formula, using ratio of the measured flow times. Intrinsic viscosity =  $\ln(T/T_0)/C$  [unit: dl/g].

T and T<sub>0</sub> indicate the flow times of a para-aramid solution in sulfuric acid and sulfuric acid, respectively, and C is the para-aramid concentration (dl/g) in the solution of para-aramid in sulfuric acid.

### (2) Measurement of Thickness of a Coated Film and the Like

The thickness of the coated film that was obtained was measured in accordance with JIS K7130-1992.

### (3) Pore Ratio

The coated films were cut into squares with an edge length of 10 cm and the weight (W, in g) and thickness (D, in cm) were measured. The weights of the materials in the sample were calculated. The weight of each material ( $W_i$ ) was divided by the true specific gravity. The volume of each material was hypothesized, and the void ratio (% by volume) was calculated.

Pore ratio (%) =  $100 - \{(W_1/\text{true specific gravity } 1) + (W_2/\text{true specific gravity } 2) + \dots + (W_n/\text{true specific gravity } n)\} / (100 \cdot D)$

$$W = \sum_{i=1}^n W_i$$

For the weight per unit surface area of the coated films, the films were cut into squares with an edge length of 10 cm and the weights were measured in accordance with the following formula.

Weight per unit surface ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) = weight of sample (g) /  $0.01 \text{ (m}^2\text{)}$

The weight per unit surface area of each material was calculated from amount used to produce the film and the ratio.

### (4) Gas Permeability

The air permeability was measured as the amount of air flowing through a sample with a reference surface of  $11.3 \text{ cm}^2$  (diameter: 38 mm) at a pressure of  $3 \text{ kg}/\text{cm}^2$  using a Perni porometer made by Porous Materials Inc. of the United States, in accordance with ASTM F316-86.

In general, it is found that, in the same material system, when the air permeability is greater, the ion permeability is better and battery properties are improved, as well.

#### (5) Tensile Strength

A sample was cut from the resulted coating films with a dumbbell cutter from Dumbbell Corp., and the tensile strength, elastic modulus /9 and elongation at break were measured in accordance with JIS K-7127, using an Instron Universal Tester, Model 4301, from Instron Japan Corp.

#### (6) Measurement of Tear Strength

For the procedure in JIS K-7128-1991 (method of tearing at a right angle), a sample was cut from the resulting coating films using a dumbbell cutter from Dumbbell Corp. The tear strength was measured in accordance with JIS K-7128-1991 C (tearing process at a right angle) using an Instron Universal Tensile Tester, Model 4301 from Instron Japan Corp. Both ends of the sample were clamped with chucks of the universal tensile tester, drawn at a rate of 200 mm/min, and the load and change during the tensile test were recorded on a recording instrument. The tear strength was calculated from load at which the sample began to tear. Next, the tearing transmission resistance was calculated from the mean load value before the sample was completely broken.

The tear strength and tearing transmission resistance were calculated according to the following formulas.

Tear strength (kg/mm)=(Maximum load when tearing of sample began)/(Sample thickness)

Tearing transmission strength (kg/mm) = (mean load value after tearing of sample began until complete break)/Sample thickness.

(7) Measurement of internal electrical resistance in a flat battery  
(for measuring the electrical resistance, evaluating the cutoff  
effect,

and assessing the heat-resistance of the separator element)

Coated films were cut into squares with an edge length of 25 mm and impregnated with an electrolyte solution of 1N solution of propylene carbonate in  $\text{LiPF}_6$ . It was placed between two platinum disk electrodes 0.5 mm thick and 18 mm in diameter in sandwich style and 1 volt at 1 KHz was applied in order to measure the internal electrical resistance of the flat battery. The internal electrical resistance at 25°C was taken to be the electric resistance of the separator element. This flat battery was placed on a hot plate and heated at a rate of 4°C/min from 25 to 200°C. The temperature at which the internal resistance increased was taken to be the working cutoff temperature.

(8) Assessment as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte

For making an anode, a lithium nickelate powder, a carbon-containing conductive powder, and polyvinylidene fluoride were mixed at a weight ratio of 87:10:3, using N-methylpyrrolidone as a solvent to prepare a paste. This paste was applied to a 20  $\mu\text{m}$  thick aluminum foil, dried, and pressed into a sheet 85  $\mu\text{m}$  thick. For making a cathode, graphite powder and polyvinylidene fluoride were mixed at a weight ratio of 90:10, using N-methylpyrrolidone as a solvent, thus producing a paste. This paste was applied to a 10  $\mu\text{m}$  thick copper foil, dried, and pressed, producing a sheet 100  $\mu\text{m}$  thick. Lithium hexafluorophosphate was dissolved (concentration: 1 mol/liter) in a solvent mixture of ethylene carbonate, dimethyl carbonate, and ethylmethyl carbonate (weight ratio: 30:35:35), producing a solution that was used as an electrolyte. The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte described in the examples of the present invention was used as a separator element.

The battery that was used had a flat structure with an anode surface of 2.34  $\text{cm}^2$ . The cathode plate, the separator element, and the anode plate, prepared as indicated above, were laminated in the order indicated in a housing under argon atmosphere. Next the separator element is completely impregnated with the electrolyte solution. The flat battery thus produced underwent 8 charge-discharge cycles with a

charging voltage of 4.2 V and a discharged voltage of 2.75 V. The discharge capacity (discharge current: 1.5 mA) measured during the eighth cycle was defined as the discharge capacity at 0.2 C. The cycle degradation was also measured. The battery was charged under the conditions described above and discharge capacity (discharge current: 22.5 mA) was measured and defined as the discharge capacity at 3 C. Load property of the battery at 3 C was calculated according to the following formula. "C" is defined as discharge in a period of one hour, so that "3C" is defined as discharge in a period of 20 min.

/10

$$\text{Load properties (\%) of battery at 3 C} = \frac{\text{Discharge capacity at 3 C}}{\text{discharge capacity at 0.2 C}} \times 100$$

#### (9) Safety test in a cylindrical battery

The anode plate electrodes and cathode plate electrodes produced in the same manner as in procedure (8) were laminated with the separator element described above in the sequence cathode, separator element, anode, separator element and the resulting laminate was rolled up starting at one end, producing an electrode element in the form of a roll.

The electrode element described above was inserted into a battery can, impregnated with the nonaqueous electrolyte described above, and a battery lid that also served as a safe anode, was attached using a seal, producing a cylindrical battery of the size of an 18650 cell.

(10) Method of measuring the mean particle size of a ceramic powder

The mean particle size was measured by analyzing a photograph taken with an electron microscope, using a TGZ 3 particle size measuring apparatus from Karl Zeiss Corp.

**Example 1**

**1. Preparation of poly(p-phenyleneterephthalamide)**

Poly(p-phenyleneterephthalamide) (occasionally called "PPTA" below) was prepared using a separable 3-liter flask equipped with a stirrer, a thermometer, a tube for introducing nitrogen, and an opening for powder. The flask was completely dried, filled with 2,200 g N-methyl-2-pyrrolidone. 151.07 g calcium chloride powder that had been dried under a vacuum at 200°C for 2 hours was added and the resulting mixture was heated to 100°C for completion dissolution. The temperature was returned to room temperature and 68.23 g p-phenylenediamine was added and dissolved completely. Next, 124.97 g of terephthalic dichloride was added in ten portions at intervals of approximately 5 minutes, while the solution was kept at  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . The last of the ten portions of terephthalic dichloride was dissolved in the same weight of N-methyl-2-pyrrolidone (occasionally called NMP below) before being added to the solution.

The solution was filtered through a 1,500 mesh stainless steel wire gauze. The resulting solution was a liquid-crystal phase with a PPTA concentration of 6% and it exhibited optical anisotropy. Part of

the PPTA solution was taken as a sample and reprecipitated from water to produce PPTA with an intrinsic viscosity of 2.01 dl/g.

## **2. Preparation of a PPTA Slurry for Coating**

65 g of the PPTA solution from process 1, Example 1, described above was weighed into a 500-ml separable flask that was equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen inlet tube, and an opening for adding liquids. 235 g NMP was added and the mixture was stirred, finally resulting in an isotropic solution with a PPTA concentration of 1.3 wt-% that was stirred for 60 minutes.

3.9 g fine aluminum oxide particles (Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mean particle size 0.013  $\mu\text{m}$ ) was added to the solution described above and the mixture was stirred for 240 min. The slurry solution, in which the fine aluminum oxide particles were sufficiently dispersed, was filtered through a 1,000 mesh wire gauze, then defoamed under reduced pressure, producing a slurry solution for coating.

## **3. Producing a coating film**

A polyethyleneterephthalate (occasionally called PET below) film with a thickness of 100  $\mu\text{m}$  was reeled onto a drum 550 mm in diameter and 350 mm long. A substrate (polyester paper with the trade name 0132TH-8 of narrow denier type, weight per unit surface area 8 g/m, 20  $\mu\text{m}$  thick, made by Japan Vilene Co., Ltd.) was wound onto the PET film. One end of the substrate was attached to the drum with adhesive tape. A 0.6 g weight was suspended from the other end, so that the



load was applied uniformly to the substrate. A stainless steel coating bar 20 mm in diameter was mounted parallel to the top of the drum, so that distance between it and the drum was 0.3 mm. The drum was rotated in such a way that the end that was attached to the tape was between the drum and the coating bar and it was then stopped. The drum was rotated at 0.5 rpm, while the PPTA slurry as prepared above for coating the substrate was applied in front of the coating bar, whereby the substrate was coated.

Once the entire substrate had been coated, the drum stopped /11 rotating and it was left in an atmosphere of 23°C and 50% humidity for 10 minutes so that the PPTA could be deposited. The 100 µm thick PET film and the coated film that was prepared by applying the slurry to the substrate and allowing it to be deposited were removed from the drum in composite form, immersed in demineralized water, and washed for 12 hours, while the demineralized water was allowed to flow. After being washed, the PET film was taken up, and the wet coated film was sandwiched between polyester fabric on both sides, then sandwiched between aramid felt, and applied to a flat aluminum plate 3 mm thick. A 0.1 mm thick nylon film was applied to it and the surrounding surface was sealed with a sealing material and dried for 2 hours at 150°C, whereby the inside was evacuated, producing a dried coated film.

#### **4. Applying a polyolefin suspension**

Suspensions of polyolefin (called "PO" below) (Chemipearl WF 640 and Chemipearl WP 100 from Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) were mixed in equal amounts. Demineralized water was added, so that the solid content was 30%, resulting in a polyolefin suspension for coating.

Chemipearl WF 640 and Chemipearl WP 100: polyolefins with a lower molecular weight and a particle size of 1  $\mu\text{m}$  (measured by the Colter Counter method).

A PET film 25  $\mu\text{m}$  thick, which had undergone a separation treatment, was wound onto a drum measuring 550 mm in diameter and 350 mm in length. The dried, coated film described above, cut to a width of 300 mm and a length of 900 mm, was wound onto the PET film and one end was attached to the drum with a adhesive tape.

A 0.6 g weight was suspended from the other end, so that the load was applied uniformly to the substrate. A stainless steel coating bar 20 mm in diameter was mounted parallel to the top of the drum, so that distance between bar and drum was 0.075 mm. The drum was rotated such that the end attached to the tape was located between the drum and the coating bar and it was then stopped. The drum was rotated at 0.5 rpm, while the polyolefin slurry as prepared above for coating was applied to the dried, coated film in front of the coating bar, thereby applying the polyolefin suspension to the dried, coated film. Once the whole dried, coated film had been

coated, rotation of the drum was stopped and it was left to dry for 60 minutes, producing a separator element for a nonaqueous electrolyte.

#### **5. Physical properties of a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte described above had a thickness of 26.3  $\mu\text{m}$ , a weight per unit surface area of 19.2 g/m (PET paper: 8 g/m<sup>2</sup>; PPTA: 3.1 g/m<sup>2</sup>; aluminum oxide: 3.1 g/m<sup>2</sup>; PO: 5.0 g/m<sup>2</sup>), and a void ratio of 44.8%.

The separator element was examined with a scanning electron microscope, whereby it was discovered that that one surface was a porous layer consisting of a PPTA resin, in the form of fibrils. The layer was about 0.1  $\mu\text{m}$  or less thick, with fine aluminum oxide particles having a particle size of about 0.013  $\mu\text{m}$  dispersed between the fibrils and voids with a pore size of 0.05 to 0.2  $\mu\text{m}$ . Another surface held polyolefin particles with a particle size of approximately 1  $\mu\text{m}$ , in the form of a layer approximately 5  $\mu\text{m}$  thick. The section revealed fine aluminum oxide particles with a particle size of approximately 0.013  $\mu\text{m}$  between the polyester fibers of the substrate paper, so that the fine aluminum oxide particles were dispersed among the PPTA resin, in the form of fibrils approximately 0.1  $\mu\text{m}$  or less thick.

The separator element made in accordance with this invention had an air permeability of 105 ml/s, a tensile strength of 4.9 kg/mm<sup>2</sup>, an

elongation at break of 2.8%, a tear strength of 4.9 kg/mm, and a tearing transmission resistance of 2.5 kg/mm.

#### **6. Measuring the cutoff capability and evaluating the heat-resistance**

The internal electrical resistance at 25°C before heating the separator element described above was 25  $\Omega$ . As the temperature of the sample increased gradually, the internal electrical resistance decreased gradually. Beginning at approximately 100°C, however, the internal electrical resistance began to increase, reaching 100  $\Omega$  at around 120°C. The temperature was further increased to 200°C, with no reduction in electrical resistance due to melting. From results described above, it was found that the separator element made in accordance with this invention had a cutoff function capable of cutting off the current when the temperature increased and that possessed heat resistance.

#### **7. Evaluation as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The resulting separator element had a discharge capacity in the eighth cycle of 188 mAh/g (discharge current: 1.5 mA), and operated normally without cycle degradation. The load property was 41% at 3 C. From the results described above, it was found that the separator element made in accordance with this invention could serve as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

## **8. Safety test on a cylindrical battery**

/12

Two cylindrical batteries prepared by the method described above were overcharged by charging to 150% of the charge of the determined capacity. Then it was tested by piercing it with a needle. The piercing test was conducted in accordance with the guidelines of the safety evaluation standards for lithium batteries from Nippon Chikudenchi Battery Association (Nippon Chikudenchi Kogyokai Guideline SBA-G1101-1995).

Despite such severe conditions as overcharging, the battery under investigation did not break or ignite.

### **Example 2**

#### **1. Preparing a PPTA slurry for coating**

This was prepared in the same manner as in Example 1, except that the weight of the fine aluminum oxide particles added was 39 g.

#### **2. Producing a coated film**

This was made in the same manner as in process 3, Example 1, except that the stainless steel coating bar was arranged parallel to the drum at a distance of 0.1 mm.

#### **3. Coating a polyolefin suspension layer**

A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte was prepared in the same manner as process 4, Example 1.

#### **4. Physical properties of the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte described above had a thickness of 24.1  $\mu\text{m}$ , a weight per unit surface area of 17.8 g/m<sup>2</sup> (PET paper: 8 g/m<sup>2</sup>; PPTA: 0.42 g/m<sup>2</sup>; aluminum oxide: 4.2 g/m<sup>2</sup>; PO: 5.0 g/m<sup>2</sup>), and a void ratio of 45.3%. The separator element was examined with a scanning electron microscope, revealing that one surface was a porous layer made of a PPTA resin in the form of fibrils, whereby this layer was approximately 0.1  $\mu\text{m}$  or less thick, in which fine aluminum oxide particles with a particle size of approximately 0.013  $\mu\text{m}$  were dispersed among the fibrils and which had voids with a pore size of 0.05 to 0.2  $\mu\text{m}$ . Another surface had polyolefin particles with a particle size of approximately 1  $\mu\text{m}$ , in the form of a layer approximately 5  $\mu\text{m}$  thick. The section was found to have fine aluminum oxide particles with a particle size of approximately 0.013  $\mu\text{m}$  among the polyester fibers of the substrate paper, so that the fine aluminum oxide particles were dispersed among the PPTA resin in the form of fibrils with a thickness of approximately 0.1  $\mu\text{m}$  or less.

The separator element in accordance with the present invention had an air permeability of 750 ml/s.

#### **5. Measuring cutoff capability and evaluating the heat-resistance**

The internal electrical resistance at 25°C before the separator element described above was heated was 20  $\Omega$ . As the sample

temperature gradually rose, the internal electrical resistance decreased gradually. Beginning at approximately 100°C, however, the internal electrical resistance started to increase, reaching 252  $\Omega$  at approximately 120°C. The temperature was further increased to 200°C, with no reduction in electrical resistance due to melting. Based on the results described above, it was found that the separator element in accordance with the present invention served a cutoff function, cutting off the current at elevated temperatures, and that it possesses heat resistance.

#### **6. Evaluation as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The resulting separator element had a discharge capacity in the eighth cycle of 193 mAh/g (discharge current: 1.5 mA) and operated normally without cycle degradation. The load property was 47% at 3 C. Based on the results described above, it was found that the separator element in accordance with the present invention could serve as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

#### **Example 3**

##### **1. Preparing a polyimide resin slurry for coating**

100 g of an NMP solution of a polyimide resin, which is soluble in a solvent having a polymer concentration of 20% (Ricacoat PN-20 from New Japan Chemical Co., Ltd.) and 2 g fine aluminum oxide particles (from Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mean particle size 0.013  $\mu\text{m}$ ) were weighed into a 500-ml separable flask equipped with a

stirrer, a thermometer, a nitrogen inlet tube, and an opening for adding liquids, and the mixture was stirred for 120 minutes. 45 ml NMP was added and the mixture was stirred for 120 minutes. The slurry, in which the fine aluminum oxide particles had been sufficiently dispersed, was filtered through a 1,000 mesh wire gauze, then defoamed under reduced pressure, producing a slurry for coating. /13

## **2. Producing a coating film**

This was prepared in the same manner as process 3, Example 1, except that the stainless steel coating bar was placed parallel to the drum at a distance of 0.1 mm.

## **3. Coating with a polyolefin suspension**

A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte was produced as in Example 1.

## **4. Physical properties of a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte described above had a thickness of 27.4  $\mu\text{m}$ , a weight per unit surface area of 18.1  $\text{g}/\text{m}^2$  (PET paper: 8  $\text{g}/\text{m}^2$ ; polyimide: 4.4  $\text{g}/\text{m}^2$ , aluminum oxide: 0.44  $\text{g}/\text{m}^2$ ; PO: 5.3  $\text{g}/\text{m}^2$ ), and a void ratio of 45.4%.

The section of the separator element was examined with a scanning electron microscope and found to have one layer in which fine aluminum oxide particles with a particle size of approximately 0.013  $\mu\text{m}$  were dispersed among the polyester fibers of the substrate



paper such that an open cell was formed in the porous polyimide resin and a layer containing polyolefin particles with a particle size of approximately 1  $\mu\text{m}$  and a thickness of approximately 5  $\mu\text{m}$ .

#### **5. Measuring cutoff capability and evaluating heat resistance**

The internal electrical resistance at 25°C before the separator element described above was heated was 35  $\Omega$ . As the temperature of the sample gradually rose, the internal electrical resistance decreased gradually. Beginning at approximately 100°C, however, the internal electrical resistance began to rise, reaching 70  $\Omega$  at approximately 120°C. The temperature was further increased to 200°C, revealing no drop in electrical resistance due to melting. From the results described above, it was found that the separator element in accordance with the present invention had a cutoff function capable of cutting off the current when the temperature increases and that it possesses heat resistance.

#### **6. Evaluation as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The resulting separator element had a discharge capacity in the eighth cycle of 183 mAh/g (discharge current: 1.5 mA) and performed normally, without cycle degradation. The load property was 8% at 3 C. From the results described above, it was found that the separator element in accordance with the present invention was capable of operating as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

## **Example 4**

### **1. Preparing a polyimide resin slurry for coating**

100 g of an NMP solution of a polyimide resin that is soluble in a solvent with a polymer concentration of 20% (Ricacoat PN-20 from New Japan Chemical Co., Ltd.) and 7 g fine aluminum oxide particles (from Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mean particle size 0.013  $\mu\text{m}$ ) were weighed into a 500-ml separable flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen inlet tube, and an opening for adding liquids and the mixture was stirred for 120 minutes. 28 ml NMP was added and the mixture was stirred for 120 minutes. The slurry, in which the fine aluminum particles were sufficiently dispersed, was filtered through a 1,000 mesh wire gauze, then defoamed under reduced pressure, producing a slurry for coating.

### **2. Producing a coating film**

This was prepared in the same manner as process 3, Example 1, except that the stainless steel coating bar was placed in parallel to the drum so that the distance from it was 0.1 mm.

### **3. Coating of Polyolefin Suspension**

A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte was produced as in process 4, Example 1.

### **4. Physical properties of a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte described above had a thickness of 26.7  $\mu\text{m}$ , a weight per

unit surface area of  $17.7 \text{ g/m}^2$  (PET paper:  $8 \text{ g/m}^2$ ; polyimide:  $3.4 \text{ g/m}^2$ ; aluminum oxide:  $1.2 \text{ g/m}^2$ ; PO:  $5.1 \text{ g/m}^2$ ), and a void ratio of 46.5%. The section of the separator element was examined with a scanning electron microscope and found to have one layer in which fine aluminum oxide particles with a particle size of approximately  $0.013 \text{ }\mu\text{m}$  were among the polyester fibers of the substrate paper, so that the fine aluminum oxide particles were dispersed, forming an open cell in the porous polyimide resin and a layer containing polyolefin particles with a particle size of approximately  $1 \text{ }\mu\text{m}$  and a thickness of approximately  $5 \text{ }\mu\text{m}$ . /14

The separator element in accordance with the present invention had an air permeability of  $680 \text{ ml/s}$ .

### **5. Measuring the cutoff capability**

Before the separator element described above was heated, the internal electrical resistance at  $25^\circ\text{C}$  was  $25 \text{ }\Omega$ . As the temperature of the sample slowly rose, the internal electric resistance decreased gradually. Beginning at approximately  $100^\circ\text{C}$ , however, the internal electrical resistance started to rise, reaching  $79 \text{ }\Omega$  at around  $120^\circ\text{C}$ . The temperature was further increased to  $200^\circ\text{C}$ , without revealing any reduction in electrical resistance due to melting. Based on the results described above, it was found that the separator element in accordance with the present invention served a cutoff function, cutting off the current at elevated temperatures, and that it possesses heat resistance.

## **6. Evaluation as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The resulting separator element had a discharge capacity the eighth cycle of 190 mAh/g (discharge current: 1.5 mA) and functioned normally, without cycle degradation. The load property was 24% at 3 C. From the results described above, it was found that the separator element made in accordance with this invention could serve as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

### **Example 5**

#### **1. Preparing a polyimide resin slurry for coating**

100 g of an NMP solution of a polyimide resin that is soluble in a solvent with a polymer concentration of 20% (Ricacoat PN-20 from New Japan Chemical Co., Ltd.) and 10 g fine aluminum oxide particles (from Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mean particle size 0.013  $\mu\text{m}$ ) were weighed into a 500 ml separable flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen inlet tube, and an opening for adding liquids and the mixture was stirred for 120 minutes. 40 ml NMP was added and the mixture was stirred for 120 minutes. The slurry, in which the fine aluminum particles were sufficiently dispersed, was filtered through a 1,000 mesh wire gauze, then defoamed under reduced pressure, producing a slurry for coating.

## **2. Producing a coating film**

This was prepared in the same manner as process 3, Example 1, except that the stainless steel coating bar was placed in parallel to the drum so that the distance from it was 0.1 mm.

## **3. Coating of Polyolefin Suspension**

A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte was produced as in process 4, Example 1, except that the stainless steel coating bar was arranged parallel to the drum at a distance of 0.05 mm.

## **4. Physical properties of a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte described above had a thickness of 29.6  $\mu\text{m}$ , a weight per unit surface area of 20.5  $\text{g}/\text{m}^2$  (PET paper: 8  $\text{g}/\text{m}^2$ ; polyimide: 4.9  $\text{g}/\text{m}^2$ ; aluminum oxide: 2.5  $\text{g}/\text{m}^2$ ; PO: 5.1  $\text{g}/\text{m}^2$ ), and a void ratio of 48.1%. The section of the separator element was examined with a scanning electron microscope and found to have one layer in which fine aluminum oxide particles with a particle size of approximately 0.013  $\mu\text{m}$  were among the polyester fibers of the substrate paper, so that the fine aluminum oxide particles were dispersed, forming an open cell in the porous polyimide resin and a layer containing polyolefin particles with a particle size of approximately 1  $\mu\text{m}$  and a thickness of approximately 5  $\mu\text{m}$ .

The separator element in accordance with the present invention had an air permeability of 3,200 ml/s, a tensile strength of 4.5 kg/mm<sup>2</sup>, an elongation at break of 14.0%, a tear strength of 7.5 kg/mm and a tearing transmission resistance of 3.3 kg/mm.

#### **5. Measuring the cutoff capability and evaluating heat resistance**

Before the separator element described above was heated, the internal electrical resistance at 35°C was 25 Ω. As the temperature of the sample slowly rose, the internal electric resistance decreased gradually. Beginning at approximately 100°C, however, the internal electrical resistance started to rise, reaching 221 Ω at around 120°C. The temperature was further increased to 200°C, without revealing any reduction in electrical resistance due to melting. Based on the results described above, it was found that the separator element in accordance with the present invention served a cutoff function, cutting off the current at elevated temperatures, and that it possesses heat resistance.

/15

#### **6. Evaluation as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The resulting separator element had a discharge capacity the eighth cycle of 187 mAh/g (discharge current: 1.5 mA) and functioned normally, without cycle degradation. The load property was 63% at 3 C. From the results described above, it was found that the

separator element made in accordance with this invention could serve as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

### **7. Safety test on a cylindrical battery**

Two cylindrical batteries prepared by the method described above were overcharged by charging to 150% of the charge of the determined capacity. Then it was tested by piercing it with a needle. The piercing test was conducted in accordance with the guidelines of the safety evaluation standards for lithium batteries from Nippon Chikudenchii Battery Association(Nippon Chikudenchii Kogyokai Guideline SBA-G1101-1995).

Despite such severe conditions as overcharging, the battery under investigation did not break or ignite.

### **Example 6**

#### **1. Preparing a polyimide resin slurry for coating**

100 g of an NMP solution of a polyimide resin that is soluble in a solvent with a polymer concentration of 20% (Ricacoat PN-20 from New Japan Chemical Co., Ltd.) and 10 g fine aluminum oxide particles (AMS-12, from Sumitomo Chemical Co., Ltd.) with a particle size of 0.4  $\mu\text{m}$  were weighed into a 500 ml separable flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen inlet tube, and an opening for adding liquids and the mixture was stirred for 120 minutes. 45 ml NMP was added and the mixture was stirred for 120 minutes. Then it was defoamed under reduced pressure, producing a slurry for coating. This

slurry solution was allowed to stand for 24 hours, thus depositing the fine aluminum particles.

## **2. Producing a coating film**

This was prepared in the same manner as process 3, Example 1, except that the stainless steel coating bar was placed in parallel to the drum so that the distance from it was 0.1 mm.

## **3. Coating of Polyolefin Suspension**

A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte was produced as in process 4, Example 1.

## **4. Physical properties of a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte described above had a thickness of 26.5  $\mu\text{m}$ , a weight per unit surface area of 17.8  $\text{g}/\text{m}^2$  (PET paper: 8  $\text{g}/\text{m}^2$ ; polyimide: 3.0  $\text{g}/\text{m}^2$ ; aluminum oxide: 1.5  $\text{g}/\text{m}^2$ ; PO: 5.3  $\text{g}/\text{m}^2$ ), and a void ratio of 46.0%. The section of the separator element was examined with a scanning electron microscope and found to have one layer in which fine aluminum oxide particles with a particle size of approximately 0.4  $\mu\text{m}$  were among the polyester fibers of the substrate paper, so that the fine aluminum oxide particles were dispersed, forming an open cell in the porous polyimide resin and a layer containing polyolefin particles with a particle size of approximately 1  $\mu\text{m}$  and a thickness of approximately 5  $\mu\text{m}$ .



The separator element in accordance with the present invention had an air permeability of 120 to 270 ml/s, which was uneven in many places.

### **Comparison Example 1**

#### **1. Preparing a polyimide resin slurry for coating**

100 g of an NMP solution of a polyimide resin that is soluble in a solvent with a polymer concentration of 20% (Ricacoat PN-20 from New Japan Chemical Co., Ltd.) was weighed into a 500-ml separable flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen inlet tube, and an opening for adding liquids and the mixture was defoamed under reduced pressure, producing a solution for coating.

#### **2. Producing a coating film**

This was prepared in the same manner as process 3, Example 1, except that the stainless steel coating bar was placed in parallel to the drum so that the distance from it was 0.05 mm.

#### **3. Coating of Polyolefin Suspension**

/16

A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte was produced as in process 4, Example 1.

#### **4. Physical properties of a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte described above had a thickness of 28.0  $\mu\text{m}$ , a weight per unit surface area of 17.7  $\text{g}/\text{m}^2$  (PET paper: 8  $\text{g}/\text{m}^2$ , polyimide: 4.6  $\text{g}/\text{m}^2$ , PO: 5.1  $\text{g}/\text{m}^2$ ) and a pore ratio of 47.3%. The section of the

separator element was examined with a scanning electron microscope and found to have one layer in which a porous polyimide resin was filled between the polyester fibers of the substrate paper and a layer containing polyolefin particles with a particle size of approximately 1  $\mu\text{m}$  and a thickness of about 5  $\mu\text{m}$ .

The separator element had an air permeability of only 3 ml/s.

#### **5. Measuring the cutoff capability and assessing the separator element for batteries**

Due to poor impregnation by the electrolyte, these are impossible to measure.

#### **Example 7**

##### **1. Preparing PPTA dope for coating**

##### **PPTA dope for coating (1)**

100 g of the PPTA dope in process 1, Example 1, described above was weighed into a 500 ml separable flask equipped with a stirrer, thermometer, a nitrogen inlet tube, and an opening for adding liquids. 140 g NMP was added and the mixture was finally processed into an isotropic solution with a PPTA concentration of 2.5 wt-% and stirred for 60 minutes. 6 g fine aluminum oxide particles (from Nippon Aerosil Corp.; Alumina C) was mixed into the solution described above, with a PPTA concentration of 2.5 wt-%, and the mixture was stirred for 240 minutes.

The dope for coating was passed three times through a fine pulverizer, thereby fully dispersing the fine aluminum oxide

particles, after which it was filtered through a 1,000 mesh wire gauze.

It was then defoamed under reduced pressure, producing a dope for coating.

## **2. Producing a porous film layer**

A PET film 100  $\mu\text{m}$  thick was wound onto a drum measuring 550 mm in diameter and 350 mm in length. A substrate (polyethylene separator element, weight per unit surface area 10.5 g/m<sup>2</sup>, thickness 16  $\mu\text{m}$ , pore ratio 40%) was wound onto the PET film. One end of the substrate was attached to the drum with adhesive tape. A 0.6 g weight was suspended from the other end, so that the load was applied uniformly to the substrate. A stainless steel coating bar 25 mm in diameter was mounted parallel to the top of the drum, so that distance between bar and drum was 0.15 mm. The drum was rotated such that the end attached to the tape was located between the drum and the coating bar and it was then stopped. The drum was rotated at 0.5 rpm, while the PPTA slurry prepared as indicated above for coating was supplied to the substrate before the coating bar for coating.

The entire substrate was coated. The drum remained under an atmosphere of 23°C and a humidity of 50% for 10 minutes while the drum was rotated, so that the PPTA could be deposited. The 100  $\mu\text{m}$  thick PET film and the film that was prepared by applying and depositing the dope to the substrate were removed from the drum in composite form, immersed in demineralized water, and washed for 12

hours, while the demineralized water was allowed to flow. After being washed, the PET film was taken up, and the wet coated film was sandwiched between polyester fabric on both sides, then sandwiched between aramid felt, and applied to a flat aluminum plate 3 mm thick. A 0.1 mm thick nylon film was applied to it and the surrounding surface was sealed with a sealing material and dried for 6 hours at 70°C, whereby the inside was evacuated, producing a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

### **3. Physical properties of the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte described above had a thickness of 24.0  $\mu\text{m}$ , a weight per unit surface area of 17.0  $\text{g}/\text{m}^2$  (separator element of polyethylene: 10.5  $\text{g}/\text{m}^2$ , PPTA: 3.2  $\text{g}/\text{m}^2$ , aluminum oxide: 3.2  $\text{g}/\text{m}^2$ ), and a void ratio of the heat-resistant layer of 59.4%. The film was examined with a scanning electron microscope, revealing that one surface was a porous layer consisting of a PPTA resin in the form of fibrils with a thickness of approximately 0.1  $\mu\text{m}$  or less, in which fine aluminum oxide particles with a particle size of approximately 0.013  $\mu\text{m}$  were dispersed between the fibrils and which had cavities with a pore size of 0.05 to 0.2  $\mu\text{m}$ . The section was examined, revealing a two-layered structure, in which the PPTA resin had penetrated into the substrate of the polyethylene separator element and adhered to it.

The separator element in accordance with the present invention /17  
had an air permeability of 43 ml/s.

#### **4. Measuring the cutoff capability**

Before the separator element described above was heated, the internal electrical resistance at 25°C was 20  $\Omega$ . As the temperature of the sample slowly rose, the internal electric resistance decreased gradually. Beginning at approximately 130°C, however, the internal electrical resistance started to rise, reaching 2 k $\Omega$  at around 135°C. The temperature was further increased to 200°C, without revealing any reduction in electrical resistance due to melting. Based on the results described above, it was found that the separator element in accordance with the present invention served a cutoff function, cutting off the current at elevated temperatures, and that it possesses heat resistance.

#### **5. Evaluation as separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The resulting separator element had a discharge capacity the eighth cycle of 193 mAh/g (discharge current: 1.5 mA) and functioned normally, without cycle degradation. The load property was 53% at 3 C. From the results described above, it was found that the separator element made in accordance with this invention could serve as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

## **Example 8**

### **1. Preparing a polyimide resin dope for coating**

100 g of an NMP solution of a polyimide resin with a polymer concentration of 20% (PN-20 from New Japan Chemical Co., Ltd.) and 10 g fine aluminum oxide particles (from Nippon Aerosil Corp., Alumina C) were weighed into a 500 ml separable flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen inlet tube, and an opening for adding liquids and the mixture was stirred for 120 minutes. 60 ml NMP was added and the mixture was stirred for 120 minutes. The mixture was passed three times through a fine pulverizer to completely disperse the fine aluminum oxide particles and the dope was filtered through a 1,000 mesh wire gauze. It was then defoamed under reduced pressure, producing a dope for coating.

### **2. Producing a porous film layer**

A PET film 100  $\mu\text{m}$  thick was wound onto a drum measuring 550 mm in diameter and 350 mm in length. A substrate (polyethylene separator element, weight per unit surface area 10.5 g/m<sup>2</sup>, thickness 16  $\mu\text{m}$ , pore ratio 40%) was wound onto the PET film. One end of the substrate was attached to the drum with adhesive tape. A 0.6 g weight was suspended from the other end, so that the load was applied uniformly to the substrate. A stainless steel coating bar 25 mm in diameter was mounted parallel to the top of the drum, so that distance between bar and drum was 0.03 mm. The drum was rotated such that the end attached to the tape was located between the drum and the coating bar and it

was then stopped. The drum was rotated at 0.5 rpm, while the PPTA slurry prepared as indicated above for coating was supplied to the substrate before the coating bar for coating.

The entire substrate was coated. The drum remained under an atmosphere of 23°C and a humidity of 50% for 10 minutes while the drum was rotated, so that the PPTA could be deposited. The 100  $\mu\text{m}$  thick PET film and the film that was prepared by applying and depositing the dope to the substrate were removed from the drum in composite form, immersed in demineralized water, and washed for 12 hours, while the demineralized water was allowed to flow. After being washed, the PET film was taken up, and the wet coated film was sandwiched between polyester fabric on both sides, then sandwiched between aramid felt, and applied to a flat aluminum plate 3 mm thick. A 0.1 mm thick nylon film was applied to it and the surrounding surface was sealed with a sealing material and dried for 6 hours at 70°C, whereby the inside was evacuated, producing a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

### **3. Physical properties of the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The dried film described above had a thickness of 28.0  $\mu\text{m}$ , a weight per unit surface area of 17.5 g/m<sup>2</sup> (polyethylene separator element: 10.5 g/m<sup>2</sup>; PI: 4.7 g/m<sup>2</sup>; aluminum oxide: 2.3 g/m<sup>2</sup>), and a void ratio of the heat-resistant layer of 65.9%. The film was examined with a scanning electron microscope, revealing that fine

aluminum oxide particles were dispersed in the porous polyimide resin, forming an open cell. This dispersion had penetrated into the substrate of the polyethylene separator element and adhered to it, forming two-layer structure.

The separator element in accordance with the present invention had an air permeability of 60 ml/s.

#### **4. Measuring the cutoff capability**

Before the separator element described above was heated, the internal electrical resistance at 25°C was 35  $\Omega$ . As the temperature of the sample slowly rose, the internal electric resistance decreased gradually. Beginning at approximately 130°C, however, the internal electrical resistance started to rise, reaching 2.5 k $\Omega$  at around 135°C. The temperature was further increased to 200°C, without revealing any reduction in electrical resistance due to melting. Based on the results described above, it was found that the separator element in accordance with the present invention served a cutoff function, cutting off the current at elevated temperatures, and that it possesses heat resistance. /18

#### **5. Evaluation as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The resulting separator element had a discharge capacity in the eighth cycle of 183 mAh/g (discharge current: 1.5 mA) and functioned normally, without cycle degradation. The load property was 61% at 3 C. From the results described above, it was found that the



separator element made in accordance with this invention could serve as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

### **Example 9**

#### **1. Preparing a polyimide resin dope for coating**

50 g of an NMP solution of a polyimide resin having a polymer concentration of 20% (PN-20 from New Japan Chemical Co., Ltd.) and 150 g fine aluminum oxide particles (from Sumitomo Chemical Co., Ltd.; Sumicorundum, with a mean particle size of 0.3  $\mu\text{m}$  and a particle size distribution of 0.1 to 1.0  $\mu\text{m}$ ) were weighed into a 500 ml separable flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen inlet tube, and an opening for adding liquids. 350 ml NMP was added and the mixture was stirred for 120 min. The mixture was passed three times through a fine pulverizer to completely disperse the fine aluminum oxide particles and the dope was defoamed under reduced pressure, producing a dope for coating.

#### **2. Producing a porous film layer**

A PET film 100  $\mu\text{m}$  thick was wound onto a drum measuring 550 mm in diameter and 350 mm in length. A substrate (polyethylene separator element, weight per unit surface area 10.5  $\text{g}/\text{m}^2$ , thickness 16  $\mu\text{m}$ , pore ratio 40%) was wound onto the PET film. One end of the substrate was attached to the drum with adhesive tape. A 0.6 g weight was suspended from the other end, so that the load was applied uniformly to the substrate. A stainless steel coating bar 25 mm in diameter was

mounted parallel to the top of the drum, so that distance between bar and drum was 0.05 mm. The drum was rotated such that the end attached to the tape was located between the drum and the coating bar and it was then stopped. The drum was rotated at 0.5 rpm, while the PPTA slurry prepared as indicated above for coating was supplied to the substrate before the coating bar for coating.

The entire substrate was coated. The drum was heated to a temperature of 70°C for 2 hours to evaporate off the solvent, producing a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

### **3. Physical properties of the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The dried film described above had a thickness of 24.0  $\mu\text{m}$ , a weight per unit surface area of 28.1  $\text{g}/\text{m}^2$  (polyethylene separator element: 10.5  $\text{g}/\text{m}^2$ ; PI: 1.1  $\text{g}/\text{m}^2$ ; aluminum oxide: 16.5  $\text{g}/\text{m}^2$ ), and a void ratio of the heat-resistant layer of 25.7%. The section of film was examined with a scanning electron microscope, revealing that fine aluminum oxide particles were dispersed in the porous polyimide resin, forming an open cell. This dispersion had penetrated into the substrate of the polyethylene separator element and adhered to it, forming two-layer structure.

The separator element in accordance with the present invention had an air permeability of 38 ml/s.

#### **4. Measuring the cutoff capability**

Before the separator element described above was heated, the internal electrical resistance at 25°C was 31  $\Omega$ . As the temperature of the sample slowly rose, the internal electric resistance decreased gradually. Beginning at approximately 130°C, however, the internal electrical resistance started to rise, reaching 2.8 k $\Omega$  at around 135°C. The temperature was further increased to 200°C, without revealing any reduction in electrical resistance due to melting. Based on the results described above, it was found that the separator element in accordance with the present invention served a cutoff function, cutting off the current at elevated temperatures, and that it possesses heat resistance.

#### **5. Evaluation as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte**

The resulting separator element had a discharge capacity in the eighth cycle of 183 mAh/g (discharge current 1.5 mA), and functioned normally, without cycle degradation. The load property was 40% at 3 C. From the results described above, it was found that the separator element made in accordance with this invention could serve as a separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte.

1. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte comprising a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer and a ceramic powder.

2. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte comprising a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer, a ceramic powder, and a substrate made of a woven fabric, a nonwoven, paper, or a porous film.

3. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 2, wherein the substrate possesses a weight per unit surface area of  $40 \text{ g/m}^2$  or less and a thickness of  $70 \text{ }\mu\text{m}$  or less.

4. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 2 or 3, wherein the substrate comprises organic fibers and/or inorganic fibers.

5. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 4, wherein the organic fibers are made of a thermoplastic polymer.

6. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 4, wherein the inorganic fibers are glass fibers.

7. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 1, wherein the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte contains a thermoplastic

polymer that melts at a temperature of 260°C or less, at an amount of 10 wt-% or more, with reference to the total separator element, and the thermoplastic polymer melts when the temperature increases, clogging the pores of the separator element.

8. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte, comprising a coated film that is produced in a process that includes the following steps:

- (a) preparing a slurry which can contain a thermoplastic resin that melts at a temperature of 260°C or less, by dispersing a ceramic powder in a solution of polar organic solvent containing a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer at an amount of 1 to 1,500 parts by weight, with reference to 100 parts by weight of the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer;
- (b) producing a coated film by applying the slurry;
- (c) depositing the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer on the coated film;
- (d) removing the polar organic solvent from said coated film;
- and
- (e) drying the coated film.

9. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte, comprising a coated film that is produced in a process that includes the following steps:

(a) preparing a slurry which can contain a thermoplastic resin that melts at a temperature of 260°C or less, by dispersing a ceramic powder in a solution of polar organic solvent containing a heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer at an amount of 1 to 1,500 parts by weight, with reference to 100 parts by weight of the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer;

(b) producing a coated film by applying the slurry to a substrate made of a fabric, a nonwoven, paper, or a porous film;

(c) depositing the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer on the coated film;

(d) removing the polar organic solvent from said coated film;

and

(e) drying the coated film

10. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte, produced by applying a fine, particle-like suspension of a thermoplastic polymer to the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 8 or 9 and drying the suspension, producing a fine particle layer of the thermoplastic resin.

11. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 1, wherein the heat-resistant, nitrogen-containing, aromatic polymer is an aromatic polyimide or an aromatic polyamide.

12. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 11, wherein the aromatic polyamide is a para-oriented aromatic polyamide with an intrinsic viscosity of 1.0 to 2.8 dl/g.

13. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 11, wherein the aromatic polyimide is an aromatic polyimide that is soluble in a solvent.

14. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 1, wherein the ceramic powder has a mean primary-particle particle size of 1.0  $\mu\text{m}$  or less and the content of ceramic powder is 1 to 95 wt-%, with reference to the weight of the entire separator element.

15. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 1, wherein the ceramic powder is a metal oxide, a metal nitride, or a metal carbide.

16. A separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in Claim 15, wherein the metal oxide is aluminum oxide, silicon dioxide, titanium oxide, or zirconium oxide.

17. A lithium secondary battery, comprising the separator element for batteries with a nonaqueous electrolyte as recited in one of the Claims 1 through 16.